

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.**

DOCTORADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

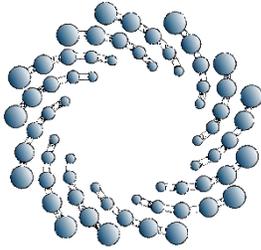
**Identificación de los procesos de atenuación de arsénico en el
subsuelo de Matehuala (SLP), México**

Tesis que presenta
Andrea DelPilar Gómez Hernández

Para obtener el grado de
Doctor en Geociencias Aplicadas

Director de la Tesis:
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

San Luis Potosí, S.L.P., agosto de 2021



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

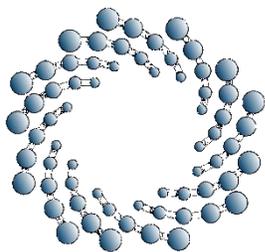
La tesis “**Identificación de los procesos de atenuación de arsénico en el subsuelo de Matehuala (SLP), México**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Geociencias Aplicadas fue elaborada por **Andrea Del Pilar Gómez Hernández** y aprobada el 11 de junio de 2021 por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas
Directora de la tesis

Dr. Pablo Dávila Harris
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Vsevolod Yutsis
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Javier Aguilar
Miembro del Comité Tutorial

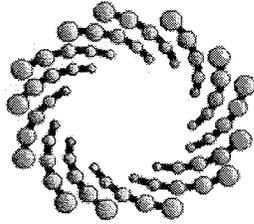


IPICYT

Créditos Institucionales

El trabajo de investigación fue realizado en las instalaciones de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., y recibió la financiación del proyecto internacional de la Royal Society (Grant No. NA140182), bajo la dirección de la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas.

Durante la realización del trabajo de investigación la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 594860) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 021 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Geociencias Aplicadas está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 20 días del mes de agosto del año 2021, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Pablo Dávila Harris	Presidente	IPICYT
Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz	Secretario	UASLP
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas	Sinodal	IPICYT
Dr. Vsevolod Yutis	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTORA EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó la C.

Andrea Del Pilar Gómez Hernández

sobre la Tesis intitulada:

Identificación de los procesos de atenuación de arsénico en el subsuelo de Matehuala (SLP), México

que se desarrolló bajo la dirección de

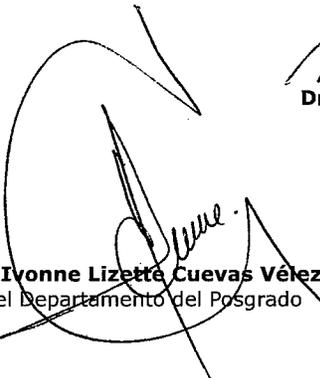
Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 13:10 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

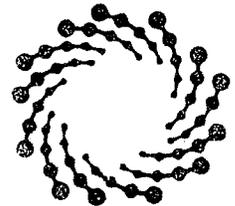
A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 20 días del mes de agosto de 2021.



Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT
SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Dedicado a todas aquellas personas que encuentren utilidad en este trabajo

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al gobierno de México por brindar oportunidades de intercambio de conocimientos en acuerdos internacionales de cooperación que fortalecen la investigación entre países.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado y al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., (IPICYT) por la oportunidad de pertenecer a su cuerpo estudiantil, llevaré siempre el nombre de la institución en alto.

Agradezco profundamente la dedicación de mi asesora Nadia, por haber estado dispuesta a compartir conmigo su experiencia y conocimiento científico con el ánimo de lograr un trabajo al nivel del posgrado y de mis capacidades. Gracias por exigirme y por todo lo que me enseñaste.

A los doctores Pablo, Vsevolod y Javier, integrantes del comité científico evaluador, agradezco sus observaciones, la pertinencia y asertividad de sus comentarios pues me ayudaron a ampliar la perspectiva de la investigación. También agradezco al Dr. Omar y al Dr. José Alfredo al Dr. Aron Martin por sus aportes que complementaron y enriquecieron el contenido de mi trabajo.

Un especial agradecimiento al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), al laboratorio de Petrofísica y Petrografía, al laboratorio de Geofísica ambos de la División de Geociencias Aplicadas, al Laboratorio de Isótopos Estables de la División de Ciencias Ambientales todos del IPICYT, a los técnicos y técnicas encargados Mtra. Beatriz Adriana Rivera Escoto, a la Mtra. Ana Iris Peña Maldonado, a la Mtra. María Mercedes Zavala Arriaga, al Mtro. David Ernesto Torres y a la Mtra. Alejandra Colunga Álvarez por permitirme hacer uso de las instalaciones y equipos, también agradezco su colaboración y participación en mi proceso formativo, por su disposición para enseñarme y facilitar el uso de las herramientas necesarias para el logro exitoso de los objetivos de esta investigación. También agradezco al jefe de Biblioteca, Mtro. Gerson Levi Vázquez a Víctor Mata y a Ofelia Rico Soto por su amable colaboración en todo momento. A todo el personal administrativo y en especial a Gabriela Pérez Assaf.

Gracias a mis amigos, a mis compañeros de grupo de investigación y a mi gran y querida familia mexicana (Faty, Santi, Meche, Odoncillo, JoseOdón y peludos).

Un especial agradecimiento a la Dra. María Luisa Pinzón Rocha, Vicerrectora Académica; al Ing. Omar Yesid Beltrán, Decano de la Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería; al Centro de Salud Ocupacional, al Ing. Jesús y a Santiago todos de la Universidad de los Llanos, Sede Barcelona (Villavicencio (Meta), Colombia); por facilitar sus instalaciones y medios audiovisuales y de telecomunicación para llevar a cabo mi examen previo.

Y ante todo gracias a mi adorada chirimoya azucarada.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Problema de investigación	4
1.2. Hipótesis	5
1.3. Objetivo general.....	5
1.4. Objetivos específicos	5
1.5. Zona de estudio: antecedentes	5
2. METODOLOGÍA	8
2.1. Descripción del suelo en campo	8
2.1.1. Identificación de los horizontes del suelo, color, y estado de agregación.....	9
2.2. Métodos físicos	9
2.2.1. Humedad del suelo	10
2.2.2. Textura del suelo	11
2.2.3. Densidad aparente o densidad de bulto: método de la parafina	13
2.2.4. Densidad real o densidad de partícula: método del picnómetro.....	14
2.2.5. Porosidad total del suelo.....	15
2.3. Métodos químicos.....	17
2.3.1. pH.....	18
2.3.2. Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	19
2.3.3. Análisis estadístico.....	20
Matriz de correlación	20
Análisis de Componentes Principales	20
Análisis de agrupamiento jerárquico tipo clúster.....	21
2.3.4. Difracción de Rayos X en polvo	22
2.3.5. Microscopía electrónica de barrido con detector EDS.....	25
2.4. Extracciones químicas secuenciales	27
2.4.1. EQS: preliminares	28
2.4.2. EQS: protocolo final.....	35
2.4.3. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico soluble	44
2.4.4. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico en sulfuros amorfos.....	46
2.5. Limitaciones de las técnicas empleadas.....	46

3. RESULTADOS.....	48
3.1. Horizontes del perfil del suelo	48
3.2. Propiedades físicas del perfil del suelo	50
3.2.1. Humedad	50
3.2.2. Textura.....	51
3.2.3. Densidad aparente o densidad de bulto	52
3.2.4. Densidad de partícula o densidad real	52
3.2.5. Porosidad	53
3.3. Propiedades químicas del suelo	54
3.2.1. pH	54
3.2.2. Concentraciones elementales del perfil de suelo	55
3.2.3. Análisis estadístico	57
3.2.4. Mineralogía del suelo	63
3.2.5. Morfología de las partículas del suelo	65
3.4. Extracciones químicas secuenciales	68
3.4.1. EQS: preliminares	68
3.4.2. Distribución del arsénico en las fracciones del suelo.....	71
3.4.3. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico soluble	73
3.4.4. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico en sulfuros amorfos	76
3.5. Incertidumbre en las mediciones	78
4. CONCLUSIONES.....	79
5. BIBLIOGRAFÍA.....	81
APÉNDICE A: Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico soluble	92
A-1. Equilibrios de solubilidad de arseniatos	92
A-2. Equilibrio sólido-líquido de especies arsenicales en el suelo.....	93
A-3. Especiación de arsénico en sulfuros amorfos	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Ciclo bio-geoquímico del arsénico. Adaptado de (Reisinger et al., 2005).	3
Figura 1-2. Concentración de arsénico y de sodio en el sistema de conducción de agua subterránea de Matehuala durante dos temporadas de lluvias entre 2008 y 2009 y una temporada de sequía en 2009. Adaptado de (Martínez-Villegas et al., 2013).....	4
Figura 1-3. Ubicación del suelo de estudio en Matehuala. Se muestra la subcuenca hidrográfica Matehuala, el lugar de mayor contaminación del agua subterránea, el lugar de estudio del suelo contaminado y el Tecnológico en donde se observó la disminución en la concentración de arsénico.....	6
Figura 2-1. Registro fotográfico de observaciones en campo y prácticas en laboratorio. a) Identificación del color en húmedo por comparación con la guía de color de Munsell (USDA, 2013); como parte de la descripción in situ del perfil suelo. b) Medición de densidad aparente. c) Muestras de suelo preparadas para análisis. d) Muestra de suelo aireada y dispuesta para ser procesada. Archivo de la autora.	9
Figura 2-2. Límites de tamaño de partículas según los sistemas de clasificación más usados. Tomado y adaptado de (Ruby and Lowney, 2012) y elaborado por la autora en BioRender.com.	11
Figura 2-3. a. Muestra de mano recolectada en el sitio de estudio. b. Núcleos obtenidos de (a) para determinación de la porosidad y la permeabilidad. Archivo de la autora.	16
Figura 2-4. Esquema del ciclo de disolución del ácido carbónico atmosférico en el agua, en la naturaleza este proceso gobierna el pH de sistemas acuáticos abiertos. A la derecha, cada reacción de equilibrio con la respectiva constante. Figura elaborada en BioRender.com. .	18
Figura 2-5. Difracción del haz de rayos X incidente en una superficie de un sólido cristalino.	23
Figura 2-6. Ilustración esquemática del sistema de análisis de superficie del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de (Goldstein et al., 1981) y creado por la autora en BioRender.com.	26
Figura 2-7. Esquema del arreglo experimental del burbujeo del agua des ionizada y la preparación de las soluciones	32

Figura 2-8. Modelo esquemático de una sección transversal de la superficie de grupos siloxanos que ilustra las capas de complejación que puede formar un ion arseniato y los iones cloruros hidratados. s) esfera interna, a) esfera externa, β) capa difusa. Creado en BioRender.com a partir de (Cheng et al., 2009; W Stumm, 1992).	33
Figura 2-9. Complejos de esfera interna formados entre el arsenato en la superficie de la calcita; a. bidentado compartiendo borde; b. monodentado compartiendo esquina; c. bidentado compartiendo esquina; d. monodentado conectando y compartiendo esquinas; e. tridentado compartiendo esquinas en un pliegue; f. tridentado compartiendo esquinas internas. Las esferas rojas representan los átomos de calcio, las esferas grises los átomos de arsénico y las esferas blancas los de oxígeno. Adaptado de (Alexandratos et al., 2007).	36
Figura 2-10. Representación esquemática de la secuencia de reacciones en un sistema agua-roca sedimentaria en el que se ven involucrados procesos de disolución de calcita y dióxido de carbono atmosférico. Ilustración adaptada de http://uiuc.edu/pshapley/GenChem1/L26/3.html	37
Figura 2-11. Modelo de una sección transversal de calcita que representa la posición atómica un ion arsenito que sustituye a un ion carbonato. Las líneas discontinuas representan el desplazamiento con respecto a los ejes [1014] y [0001] y la intersección de dichas líneas representan la ubicación de los átomos de arsénico. Modificado de (Cheng et al., 1999) y elaborado en BioRender.com.	37
Figura 2-12. Mecanismos de quimi-sorción de esfera interna del arseniato sobre la superficie de un óxido de hierro. Adaptado de O'Reilly et al. (2001).	39
Figura 2-13. Mecanismo de la disolución reductiva de un oxi-hidróxido de hierro a partir de la cual se explica la movilización del arsénico adsorbido en la superficie de un óxido de hierro (Tomado de (Stumm and Morgan, 1995) y adaptado por la autora).	40
Figura 2-14. Mecanismos de reacción de superficie entre celdas que contienen grupos funcionales hidroxilos y ácidos fuertes. X representa un átomo de silicio o de aluminio. .	43
Figura 3-1. a) Perfil y b) horizontes del suelo.	49
Figura 3-2. Nódulos de yeso recolectados a 70 cm de profundidad. Imágenes microscópicas obtenidas con un Microscopio Nikon SMZ. a). X100, b). X500, c). x1000.	49
Figura 3-3. Concreciones encontradas en el perfil de suelo conformando gránulos independientes (a y b) o dispersas en la matriz del suelo (c y d).	50
Figura 3-4. a) Curva de retención de humedad del perfil de suelo obtenida a partir de mediciones en campo. b) estimación de la variación de los tamaños de poro de acuerdo con la curva de retención de humedad (Hlaváčiková and Novák, 2019).	51

Figura 3-5. a. Terrones observados en el perfil de suelo con tamaños del orden gravas, b) formados por aglomeraciones de partículas más pequeñas. Muestra extraída a 200-210 cm de profundidad.....	53
Figura 3-6. pH del suelo con respecto a la profundidad, medido en muestras recolectadas desde la superficie hasta la zona saturada a lo largo del perfil.....	54
Figura 3-7. Concentraciones promedio totales de elementos mayoritarios, minoritarios y traza, presentes en el perfil de suelo.....	55
Figura 3-8. Concentraciones elementales a lo largo del perfil de suelo. Se muestran esquemáticamente los horizontes con respecto a la profundidad en cm.....	56
Figura 3-9. Eigenvalores (λ_k) como una función de los Componentes principales (k).....	58
Figura 3-10. Diagrama que ilustra los tres componentes principales en un plano 3D. La escala para el CP1 se ubica en el eje x, para el CP2 en el eje y y para el CP3 en el eje z. A). Coeficientes aportados por cada elemento a los componentes principales 1, 2 y 3. B). Puntajes calculados según el aporte a la variabilidad del sistema.....	60
Figura 3-11. Dendrograma obtenido para las muestras de suelo.....	61
Figura 3-12. A) Bloque extraído de la zona saturada. Se observan los cristales de yeso más transparentes y un material cementante compuesto de calcita, ortoclasas y otras facies minerales indetectables por XRD. B) Cristales de yeso efloriendo a una profundidad de 60 cm en la superficie expuesta de la calicata.....	62
Figura 3-13. Comparación de las concentraciones molares en mmol/kg de hierro y arsénico hierro para cada horizonte.....	63
Figura 3-14. Difractogramas de Rayos X de los horizontes del suelo y la zona saturada. C= calcita; M= muscovita; O= ortoclasa; Q= Cuarzo y Y= yeso.....	64
Figura 3-15. Análisis EDS e imágenes SEM de muestras de suelo, se observa en los espectros EDS: azufre, calcio, silicio, oxígeno, aluminio, potasio, hierro e incluso arsénico y morfologías bien diferenciadas propias de los minerales en el suelo.....	67
Figura 3-16. Resultados de la extracción de arsénico en la fase soluble. A. Concentración de arsénico soluble extraído en (mg/L) y porcentaje de arsénico con respecto al arsénico total en suelo (eje derecho); B. Evolución de la concentración de arsénico en el sobrenadante (eje derecho) y la concentración calculada en mg de arsénico removido por kg de suelo (eje izquierdo); C. Evolución de la conductividad eléctrica en uS/cm y del pH.....	69
Figura 3-17. Evolución de la concentración de arsénico, sulfato y calcio en el extracto obtenido de la fracción soluble del suelo.....	74

Figura 3-18. Diagrama de relación de actividad que muestra la comparación entre: los equilibrios de solubilidad de los arseniatos que se disocian en Ca^{2+} , Mg^{2+} y AsO_4^{3-} (a), los arseniatos que se disocian en HAsO_4^{2-} y Ca^{2+} (b) y la especiación simulada para fase acuosa extraída del suelo (puntos)..... 75

Figura 3-19. Imagen SEM de una sub-muestra del horizonte B2 analizada mediante SEM-EDS. a) Imagen general en donde se distinguen dos morfologías más brillantes que las partículas distribuidas a granel. Recuadros b y c) Acercamiento al punto de interés en el que se aprecia mayor contraste con el material fragmentado. A la derecha b y c) Espectro de rayos X característico obtenido por el analizador de los elementos presentes EDS. 75

Figura 3-20. Diagrama de predominancia para el arsénico y para el hierro en la fracción de sulfuros amorfos entre 2 y 14 unidades de pH. 77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Arseniatos metálicos, sulfatos y cloruros contemplados como probables fases minerales en la fracción soluble del suelo. Se muestran las reacciones de disociación de cada sal y los pK_{sp}	29
Tabla 2-2. Variables de operación durante la extracción de las fracciones intercambiables (cloruro de magnesio, no-específica y bifosfato de sodio, específica).....	35
Tabla 2-3. Procedimiento de extracción secuencial realizado para este estudio.....	43
Tabla 2-4. Productos químicos utilizados y composición obtenida de las soluciones utilizadas en las extracciones secuenciales.....	44
Tabla 2-5. Cobre extraído del suelo de referencia Montana I soil NIST® SRM® 2710 ^a . Datos entregados por el proveedor y resultados obtenidos en este estudio.....	46
Tabla 3-1. Distribución textural de los horizontes del perfil de suelo.....	51
Tabla 3-2. Densidades y porosidad calculada de los horizontes del perfil de suelo.....	53
Tabla 3-3. Matriz de correlación obtenida a partir del cálculo de coeficientes de correlación de Pearson entre parejas de concentraciones elementales a lo largo del perfil del suelo....	57
Tabla 3-4. Eigenvalores de la matriz de correlación.....	58
Tabla 3-5. Coeficientes aportados por cada elemento a los componentes principales 1, 2 y 3.	59
Tabla 3-6. Análisis semi-cuantitativo de las proporciones relativas de los minerales en los horizontes de suelo por el método RIR.....	65
Tabla 3-7. Balance de masa calculado para el intercambio iónico de la extracción de la fracción intercambiable utilizando cloruro de magnesio ($MgCl_2$).....	70
Tabla 3-8. Balance de masa calculado para el intercambio iónico de la extracción de la fracción intercambiable utilizando bifosfato de sodio (Na_2HPO_4).....	71
Tabla 3-9. Concentración calculada de arsénico en las fracciones sólidas del suelo expresada en mg/kg.....	72

ABREVIATURAS Y SIGLAS

Abreviatura	Significado
ACP	Análisis de Componentes Principales
ASTM	American Society for Testing and Materials
CE	Conductividad Eléctrica
CETENAL	Comisión de Estudios del Territorio Nacional (México)
CONACYT	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México)
CP	Componente Principal
CRT	Cathode-Ray Tube (sigla en inglés)
CSSC	Canadian System of Soil Classification
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (sigla en inglés)
EQS	Extracciones Químicas Secuenciales
ETAAS	Electrothermal-Atomic Absorption Spectrometry (sigla en inglés)
FAAS	Flame-Atomic Absorption Spectrometry (sigla en inglés)
IAP	Ionic Activity Product (sigla en inglés)
ICDD	International Center for Diffraction Data (sigla en inglés)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (sigla en inglés)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (sigla en inglés)
INEGI	Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática (México)
IPICYT	Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (México)
ISSS	International Society of Soil Science (sigla en inglés)
K _{sp}	Constante del producto de solubilidad
LANBAMA	Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola Médica y Ambiental (México)
NIST	National Institute of Standards y Technology (sigla en inglés)
PDF	Powder Diffraction File (sigla en inglés)
PM	Fotomultiplicador (sigla en inglés)
RIR	Reference Intensity Ratio (sigla en inglés)
SD	Detector de Electrones de Estado Sólido (sigla en inglés)
SEM	Scanning Electronic Microscope (sigla en inglés)
USDA	United States Department of Agriculture (sigla en inglés)
USEPA	United States Environmental Protection Agency (sigla en inglés)
UTM	Universal Transverse Mercator (sigla en inglés)
XRD	X-Ray Diffraction (sigla en inglés)
XRF	X-Ray Fluorescence (sigla en inglés)

RESUMEN

La atenuación de arsénico en sistemas naturales se ha explicado en mecanismos de interacción superficiales con minerales ricos en hierro, principalmente. Sin embargo, es poca la información que se tiene sobre la retención de arsénico en suelos desarrollados en climas secos en los cuales los compuestos de hierro son más bien escasos. En este estudio se buscó identificar los procesos de retención de arsénico en el suelo de Matehuala asociados con la atenuación de arsénico observada en el acuífero somero subyacente. Para lograrlo, se caracterizó el subsuelo determinando las propiedades físicas y químicas, la mineralogía con Rayos X y la morfología con microscopía electrónica de barrido. También se extrajo y determinó la distribución del arsénico en la fracción mineral del subsuelo mediante extracciones químicas secuenciales que se analizaron con ICP-OES. Los resultados mostraron un suelo limo-arenoso ligeramente alcalino, compuesto por 4 horizontes (A, AB, B1 y B2) y la zona saturada. La mineralogía del suelo se destacó por contener carbonatos, yeso, cuarzo y, en menor proporción, ortoclasa y muscovita; el yeso se acumuló en nódulos y en cristales principalmente en los horizontes AB y B2. El horizonte B2 coincidió con la franja capilar, en donde el arsénico registró la mayor concentración total, de la cual el 41,3% correspondió a arsénico soluble. No se detectó arsénico en los difractogramas de Rayos X realizados a las muestras de suelo; sin embargo, se obtuvo una señal de arsénico en el análisis por SEM-EDS de la muestra de suelo más contaminada. La existencia de arsénico en el suelo sugiere que la capilaridad sería responsable del transporte de arsénico desde el acuífero contaminado al horizonte inmediatamente superior, B2; en este mismo horizonte se encontró concordancia entre el arsénico total y el hierro total, y entre el arsénico soluble y el sulfato extraído. Se simuló equilibrios de solubilidad y se encontró que los datos experimentales coincidieron con arseniato de magnesio ($Mg_3(AsO_4)_2$) y arseniato mono-hidratado de calcio ($Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot H_2O$); por lo que la precipitación de arseniatos metálicos como la coprecipitación del arseniato/sulfato podrían ocurrir en el subsuelo estudiado en Matehuala. Los hallazgos de esta investigación evidenciaron procesos de atenuación de arsénico en el subsuelo de Matehuala que resultan de suma relevancia ambiental en especial en suelos susceptibles a variaciones de saturación, tales como suelos inundables, suelos costeros y como en el caso de Matehuala, suelos delimitantes de cuerpos de agua subterránea, puesto que la alteración de dichas condiciones desencadenaría probablemente la re-movilización del arsénico a la fase acuosa.

ABSTRACT

The attenuation of arsenic in natural systems has been explained mainly in surface interaction mechanisms with iron-rich minerals. However, little information is available on the retention of arsenic in soils developed in dry climates in which iron compounds are rather scarce. The aim of this study was to identify the arsenic retention processes in the soil of Matehuala associated with the observed arsenic attenuation in the underlying shallow aquifer. To achieve this, the subsoil was characterized by determining the physical and chemical properties, the mineralogy with X-rays and the morphology with scanning electron microscopy. The distribution of arsenic in the mineral fraction of the subsoil was also extracted and determined by sequential chemical extractions that were analyzed with ICP-OES. The results showed a slightly alkaline silty-sandy soil, composed of four horizons (A, AB, B1 and B2) and the saturated zone. Carbonates, gypsum, quartz and, to a lesser extent, orthoclase and muscovite account as the predominant minerals in subsoil; gypsum was accumulated in nodules and crystals mainly in the AB and B2 horizons. The B2 horizon coincided with the capillary fringe, where highest total arsenic concentration was observed, of which 41.3% corresponded to soluble arsenic. Arsenic was not detected in the X-ray diffractograms performed on the soil samples; however, an arsenic signal was obtained in the SEM-EDS analysis of the most contaminated soil sample. The existence of arsenic in the soil suggests that capillarity would be responsible for the transport of arsenic from the contaminated aquifer to the overlying horizon, B2. In this same horizon, agreement was found between total arsenic and total iron, and between soluble arsenic and extracted sulfate. Solubility equilibria were simulated and experimental data fit with magnesium arsenate ($Mg_3(AsO_4)_2$) and monohydrated calcium arsenate ($Ca_5H_2(AsO_4)_4 \cdot H_2O$) equilibria, therefore, the precipitation of metallic arsenate and the co-precipitation of arsenate / sulfate could occur in the studied subsoil in Matehuala. The findings of this research suggest arsenic attenuation processes in the studied subsoil of great environmental relevance, especially in soils susceptible to saturation variations, such as flooded soils, coastal soils and, as in the case of Matehuala, soils that delimit groundwater bodies, which exhibit a high susceptibility to alteration of the conditions that would trigger the remobilization of arsenic to the aqueous phase.

1. INTRODUCCIÓN

Las interacciones químicas y físicas entre el suelo y el agua determinan en buena medida los ciclos ambientales de contaminantes como el arsénico (Nriagu et al., 2007). El agua transporta el arsénico en corrientes subterráneas o superficiales desde algún sitio contaminado hacia otros compartimentos ambientales; mientras que el suelo puede actuar como sumidero de arsénico al sorberlo en los constituyentes de su fase sólida, es decir, filosilicatos, feldespatos, materia orgánica y en óxidos de hierro, manganeso y aluminio.

Dichas interacciones están controladas por las características hidrogeológicas y químicas del subsuelo y por los regímenes del ciclo hidrológico. Actualmente, el ciclo natural del agua ha sufrido alteraciones por cuenta de fenómenos globales y el cambio climático; por lo tanto, es de esperarse que dichas alteraciones afecten la movilidad y por ende los ciclos bio-geoquímicos del arsénico (Lemonte et al., 2017).

La disolución-precipitación, la adsorción-desorción y la bio-metilación conforman los mecanismos más comunes en el ciclo bio-geoquímico del arsénico Figura 1-1. La disolución ocurre cuando un compuesto entra en contacto con agua y éstos se separan en iones hidratados; al saturarse la solución, los iones se acercan hasta que se unen nuevamente formando núcleos cristalinos y precipitando en fase sólida, la precipitación está fuertemente relacionada con la concentración de los iones presentes en la solución.

Por su parte, los modelos de complejación de superficie se utilizan para explicar la adsorción de iones sobre una superficie sólida (Werner Stumm, 1992). Así, la adsorción puede ser específica y no específica, en el primer caso, el sorbato forma complejos de esfera interna y en el segundo caso, forma complejos de esfera externa. Se ha demostrado que el arsénico puede complejarse de ambas maneras, específicamente con óxidos de hierro, aluminio y manganeso, formando complejos mono-dentados, bidentados mononucleares y bidentados binucleares (O'Reilly et al., 2001) y también se adsorbe en arcillas formando complejos de esfera externa (Cheng et al., 2009). Entre los principales mecanismos de desorción de arsénico desde fases minerales hacia cuerpos de agua se cuenta la disolución reductiva de minerales de hierro, la desorción alcalina o la oxidación de sulfuros (Ravenscroft et al., 2009). Por su parte, la bio-metilación ocurre mediada por organismos vivos cuando compuestos de arsénico inorgánico trivalente reaccionan con un metilo donado por la S-adenosilmetionina para producir metano-arsonato (Drewniak y Sklodowska, 2013). Cuando uno o varios de los procesos mencionados conllevan a la reducción de la masa, toxicidad, movilidad, volumen o concentración del contaminante en el suelo o en el agua sin intervención humana, ocurre lo que se conoce como un proceso de atenuación natural (USEPA, 1999).

El suelo juega un papel fundamental en los mecanismos que ocurren en el ciclo biogeoquímico del arsénico. A diferencia del agua, el suelo sirve de sumidero, reteniendo al arsénico en mayor o menor medida y limitando su movilidad hacia otros compartimentos ambientales. La capacidad sorbente del suelo está íntimamente relacionada con las características de la fracción mineral inorgánica, en particular con el contenido y área superficial de los oxo-hidróxidos de hierro. En general, se ha comprobado una gran afinidad entre el arsénico y dichos compuestos, hasta un nivel de detalle en el que se han formulado modelos de adsorción molecular entre el arsénico y los óxidos de hierro (Boisson et al., 1999; Bowell, 1994; Cornell and Schwertmann, 2003; Fendorf et al., 1997; Fuller et al., 1993; Hagni and Hagni, 1994; Manning et al., 1998; Mitchell, 2014; Muller et al., 2010; O'Reilly et al., 2001; Ravenscroft et al., 2009)

Además de los óxidos de hierro, las arcillas, algunos carbonatos como la calcita y sulfatos como el yeso, presentes en proporciones variables en el suelo, podrían interactuar con el arsénico sirviendo como agentes sorbentes (Alexandratos et al., 2007; Bardelli et al., 2011; Charlet et al., 2005; Fernández-Martínez et al., 2006; Goldberg, 2002; Mihajlov et al., 2020; Rodríguez-Blanco et al., 2008, 2007; Román-Ross et al., 2006), aunque en general, con una efectividad menor que la ya demostrada de los óxidos de hierro. Lo anterior implica que, para identificar los procesos de atenuación de arsénico en el subsuelo de estudio, es necesario entre otras cosas, hacer una distinción de las fases minerales que contiene el suelo y cómo el arsénico se distribuye en éstas.

El estudio de la atenuación natural de arsénico, surge de la necesidad de comprender y controlar el transporte del arsénico más lábil desde los sitios contaminados, hacia aguas subterráneas o superficiales locales (Maier and Grathwohl, 2005), como por ejemplo en México, en cuyo territorio encontramos numerosos sitios de explotación minera y de transporte de arsénico hacia el agua (Cebrian et al., 1994).

El principal esfuerzo de las investigaciones se ha dirigido hacia el entendimiento de los mecanismos que operan en la inmovilización de arsénico y las condiciones óptimas para que ocurran (Choi et al., 2009; Hafeznezami et al., 2017; Haffert and Craw, 2008; Villalobos et al., 2010; Wang and Mulligan, 2006).

A partir de estos estudios se han desarrollado varias técnicas para controlar la movilización de arsénico en suelos y aguas ácidas tales como la sorción de arsénico en precipitados recién formados (schwertmannita, jarosita y goethita) (Asta-Andrés, 2009; Asta-Andres et al., 2010; Dutrizac and Jambor, 1987) o la adición de óxidos o hidróxidos de calcio a vertimientos de la industria metalúrgica (Magalhães and Silva, 2003). Estas fases secuestran el arsénico y otros elementos presentes en la fase acuosa mediante la formación de complejos con la superficie o la co-precipitación con otros iones.

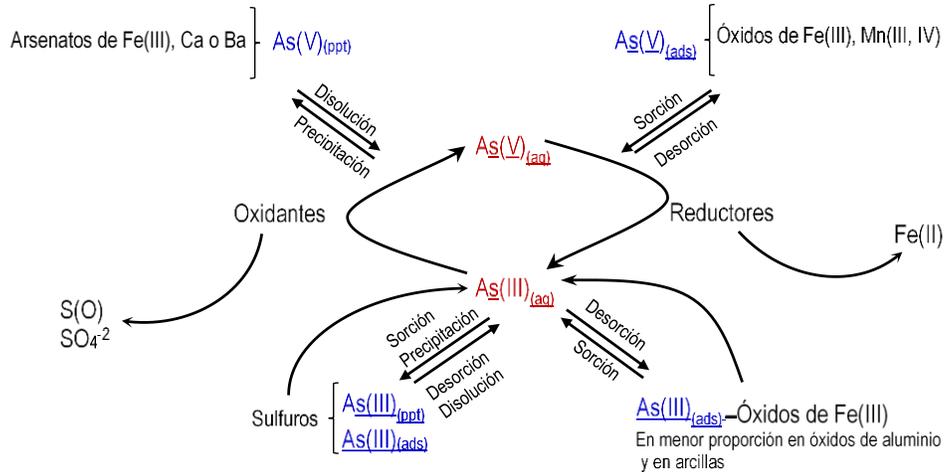


Figura 1-1. Ciclo bio-geoquímico del arsénico. Adaptado de (Reisinger et al., 2005).

En general, se ha demostrado que el pH ejerce un efecto importante en la adsorción del arsénico, mientras que las condiciones redox del medio controlan la solubilidad de las fases sorbentes y la estabilidad de los sólidos que contienen arsénico (He and Hering, 2009; Meng et al., 2015).

En resumen, los procesos de mayor relevancia en la inmovilización de arsénico son: (1) *precipitación de minerales secundarios de arsénico* (e.g. *escorodita, arseniomas de calcio*) (Ashley and Lottermoser, 1999; Borba et al., 2003; Craw et al., 2000; García-Sánchez and Alvarez-Ayuso, 2003; Hernández-Ruiz and Y, 2017; Smedley and Kinniburgh, 2002) y (2) *quimi-sorción en otras fases sólidas, como oxi-hidróxidos de hierro y manganeso* (Belzile and Tessier, 1990; Foster et al., 1998; Hem, 1977; Wilkie and Hering, 1996).

De los anteriores, la quimi-sorción de arsénico en fases sólidas de hierro es el mecanismo más extensamente estudiado, y, ocurre principalmente en medios donde dichas fases se encuentran disponibles. Sin embargo, en escenarios escasos en fases de hierro y condiciones más bien oxidantes como el de Matehuala, la quimi-sorción de arsénico puede ser marginal.

Matehuala se localiza en un depósito aluvial en el cual convergen sedimentos fruto de la erosión del marco rocoso de calizas del Cretácico al oeste y una unidad kárstica-evaporítica al este que, según (Cárdenas Vargas and Durán Miramontes, 1992), hace parte de la Formación Guaxcamá, ésta a su vez está constituida por una secuencia de yesos y anhidritas entre las que se intercalan horizontes de dolomías del Cretácico inferior. En dicha convergencia geológica predominan minerales tales como la calcita y el yeso mientras que el hierro figura por debajo de la concentración promedio reportada para suelos por (Essington, 2004). En dicho depósito aluvial fluye agua subterránea a través de lentes y canales de grava que transmiten agua subterránea a profundidades que pueden variar entre 2 y 40 m (Del Ángel-Ríos, 2019). Se ha demostrado que una corriente somera contiene arsénico proveniente de una fuente puntal de contaminación (Martínez-Villegas

et al., 2013); en este mismo estudio se encontró que la concentración de arsénico disminuye entre las inmediaciones del foco de contaminación y un acueducto cavado en el yeso al este del valle de Matehuala (Gómez-Hernández et al., 2020; Martínez-Villegas et al., 2013) (Figura 1-2).

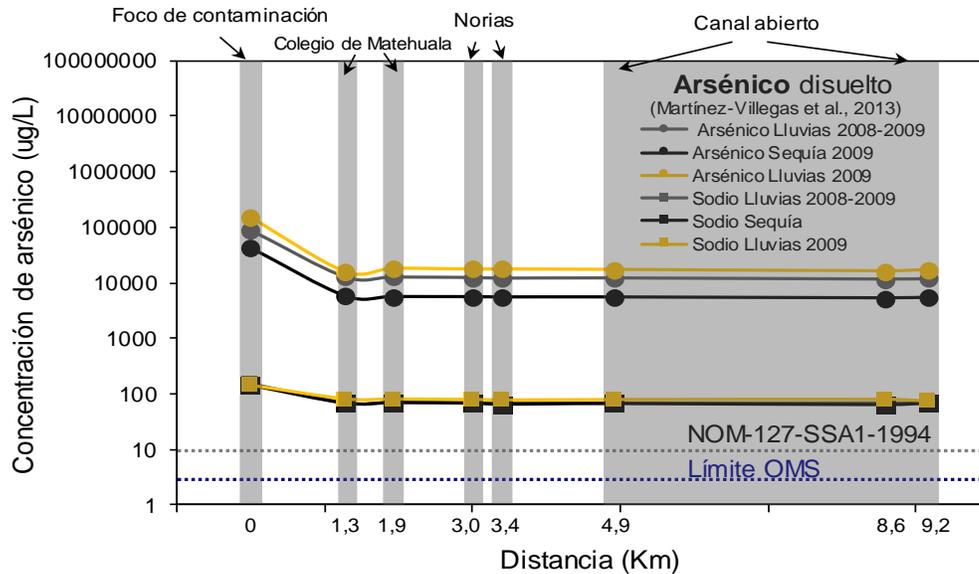


Figura 1-2. Concentración de arsénico y de sodio en el sistema de conducción de agua subterránea de Matehuala durante dos temporadas de lluvias entre 2008 y 2009 y una temporada de sequía en 2009. Adaptado de (Martínez-Villegas et al., 2013).

Tanto la concentración de arsénico como la concentración de sodio en el agua subterránea somera disminuyen entre el foco de contaminación y el Tecnológico de Matehuala. Por tanto, el desconocimiento de la facilidad o no de transporte desde el acuífero, así como el total desconocimiento de la distribución de arsénico en el subsuelo, limita la evaluación de la atenuación de arsénico observada en Matehuala. Por todo lo anterior, en este trabajo se aborda el problema de investigación descrito a continuación:

1.1. Problema de investigación

El entendimiento de la atenuación de arsénico en el subsuelo de Matehuala ha sido hasta el momento mínimo, porque:

- No se ha identificado aun el tipo ni la extensión del sumidero de arsénico.
- Algunos estudios se han limitado a las capas más superficiales del suelo.
- No se han discriminado las asociaciones geoquímicas entre los minerales del suelo el arsénico natural y el arsénico exógeno.
- El agua subterránea y el suelo se han analizado de manera independiente y no se han establecido procesos físicos que los interrelacionen y cómo dichos procesos impactan tanto al agua como al subsuelo.

Para resolver el problema de investigación descrito, se postula la siguiente hipótesis:

1.2. Hipótesis

El arsénico se transporta desde el acuífero somero de Matehuala hacia el subsuelo por ascenso capilar y una vez en contacto con el medio poroso es inmovilizado por interacciones geoquímicas que dependen de las propiedades físicas y químicas del subsuelo.

1.3. Objetivo general

Por lo que el objetivo general de esta investigación es identificar los procesos responsables de la atenuación del arsénico observada en el acuífero somero de Matehuala.

1.4. Objetivos específicos

A partir de este objetivo general se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las propiedades físicas y químicas del suelo de estudio en Matehuala.
- Establecer la distribución composicional de arsénico en el subsuelo de estudio en Matehuala.
- Establecer las asociaciones geoquímicas entre el arsénico y otros elementos presentes en el suelo y la relación entre éstos y los procesos de formación y alteración del suelo.
- Evaluar la movilidad del arsénico mediante la implementación de un método específicamente diseñado de extracción secuencial y emplear algunas técnicas de análisis en fase sólida para contribuir a la explicación de comportamientos observados.
- Formular procesos que expliquen la retención de arsénico en la fase sólida del suelo por medio de simulación.

La relevancia y novedad científica de esta investigación estriba en que por primera vez se conoce el contenido total elemental de C, Ca, S, Fe, K, Sr, Ti, Sc, Mn, As, Zn, Cu, Pb y Cr en un perfil de subsuelo en Matehuala y las asociaciones geoquímicas probables entre elementos, lo cual permite formular interacciones solido-líquido responsables de la retención de arsénico en el subsuelo de estudio. También se propone por primera vez una metodología para el fraccionamiento químico selectivo de arsénico en suelos desarrollados en ambientes semi-áridos. Como aporte científico y por primera vez la capilaridad es considerada un proceso clave y gracias al cual ocurre el transporte del arsénico de un medio móvil a otro en el que es fijado y retenido, por lo que la capilaridad debe incluirse en el análisis y en la evaluación de dispersión de contaminantes en suelos y en cuerpos de agua subterránea.

1.5. Zona de estudio: antecedentes

La zona de estudio se localiza al noreste del estado de San Luis Potosí en el centro de la ciudad de Matehuala; albergada en una estructura sinclinal de rocas arcillo-calcáreas de las formaciones San Felipe, Agua Nueva y Cuesta del Cura, todas del Cretácico (INEGI, 2002), que sirven de basamento y barreras laterales a los depósitos aluviales que forman un acuífero regional y otro somero (Gómez-Hernández et al., 2020; Razo et al., 2004).

Desde el punto de vista hidrológico, esta área pertenece a la región No. 37 o cuenca El Salado la cual se caracteriza por una serie de cuencas endorreicas, entre ellas en la

CAPÍTULO 1: Introducción

porción más nororiental, la Cuenca de Matehuala en cuyo centro se localiza la sub-Cuenca hidrográfica con el mismo nombre cuya área alcanza 3703 Km².

Desde el punto de vista hidrogeológico el sitio de estudio está ubicado en la unidad 7 Cedral-Matehuala, en donde existen sistemas de flujo subterráneos, hasta la fecha identificados como uno de mediana profundidad y otro somero. El primero, varía entre 50 y 150 m de profundidad conformado por gravas y arenas cuya permeabilidad podría variar entre 10 y 103 m/día lo cual lo cataloga como un buen acuífero con una dirección de flujo NO-SE y un segundo acuífero que fluye a profundidades menores que 10 m por un medio de limos y arenas cuya permeabilidad varía entre 0.1 y 1 m/día lo cual lo cataloga como un acuífero pobre con una dirección de flujo O-E (Gómez-Hernández et al., 2020).

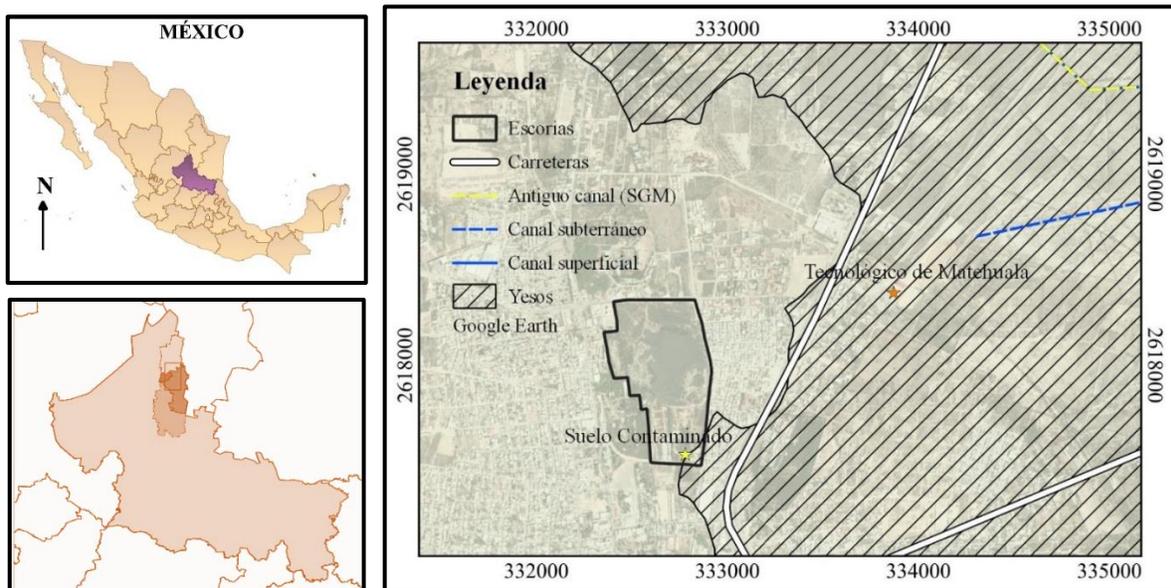


Figura 1-3. Ubicación del suelo de estudio en Matehuala. Se muestra la subcuenca hidrográfica Matehuala, el lugar de mayor contaminación del agua subterránea, el lugar de estudio del suelo contaminado y el Tecnológico en donde se observó la disminución en la concentración de arsénico.

De acuerdo con la clasificación oficial, el suelo de Matehuala es del tipo Xerosol, es decir, desarrollado bajo condiciones áridas. Dicha clasificación se obtiene calculando el Índice ombrotérmico (Io) el cual resulta del cociente entre la precipitación positiva anual (Pp), en mm, y la temperatura positiva anual (Tp), en décimas de °C, multiplicada por diez.

La comparación entre la temperatura media mensual y la precipitación permite conocer el déficit hídrico en un lugar dado. El clima de Matehuala se clasifica en seco o semiárido y se representa mediante la nomenclatura formulada por Koppen como BS₁hx'(w)(e)w¹.

1 Donde **BS**₁= El menos seco de los climas secos desérticos o semiáridos, **BS**, y cociente Precipitación/Temperatura, P/T >22.9; **h**= Semicálido, temperatura media anual entre 18 y 22°, y del mes más frío < 18°; **x'**: Régimen de lluvias intermedio al del verano e invierno. **(w)**, **w''**: Régimen de lluvias de verano; **(e)**: Extremoso, oscilación anual de la temperatura media mensual entre 7 y 14° (Martínez-Montoya, 2005).

CAPÍTULO 1: Introducción

Los suelos desarrollados en este tipo de climas se caracterizan por la presencia de un horizonte cálcico o yesífero, en la superficie es usual encontrar un delgado horizonte ócrico², según la presencia de yeso o caliche, el Xerosol puede ser gípsico o cálcico. Los Xerosoles se localizan en las zonas áridas y semi-áridas del centro y norte de México, su vegetación natural es de pastizales y matorrales. En estos suelos es usual encontrar concentraciones de cal, yeso o caliche; su rendimiento agrícola depende enteramente del riego suministrado (INEGI, 2004).

Desde el punto de vista morfológico, (Grande López, 1967) identificó cuatro tipos de perfiles de suelo en Matehuala, todos con un destacado aporte del yeso local. Por su parte (Cordero Vázquez, 2018) define el suelo de Matehuala como un suelo con horizontes calcoyesíferos, medianamente arcilloso y con escasa materia orgánica. (Téllez-Hernández, 2009) coincide en catalogar los suelos en xerosoles cálcicos y xerosoles yesíferos y se basa en (Razo, 2002) al clasificar el suelo con base en la alcalinidad, afirmando que al ser suelos ligeramente alcalinos se corresponden muy bien con suelos tipo xerosoles y litosoles compuestos principalmente por minerales principales como calcita, cuarzo y yeso. Mientras que (Ruíz-Rivera, 2015) clasifica el suelo de Matehuala desde el punto de vista de su uso, en agrícola temporal, y desde el punto de vista ecológico, en matorrales rosetófilos.

En síntesis, el suelo objeto de estudio de esta tesis se puede considerar como un suelo poco desarrollado cuyas propiedades dependen más del material parental que de la meteorización. Debido al escaso drenaje de agua, es de esperarse un alto contenido de sales, y minerales como la calcita y el yeso con tamaños de partículas del orden de las arcillas (Salazar Amador, 2017).

² Un horizonte ócrico es una capa de color muy claro, alto chroma y alto value debido al bajo contenido de materia orgánica.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta una revisión las técnicas cualitativas, cuantitativas, analíticas e instrumentales utilizadas para describir y clasificar el suelo objeto de estudio, la cual comprende los procedimientos experimentales, los materiales y los equipos empleados en el desarrollo de esta investigación.

La caracterización del suelo es un paso fundamental en estudios de análisis de riesgos puesto que son el punto de partida para la valoración detallada del impacto o del daño ambiental en casos de contaminación accidental o inducida. Dicha caracterización comprende descripciones y mediciones realizadas en campo y análisis que sirven para evaluar la pertinencia de las medidas de remediación a adoptar, puesto que, en términos ambientales, solo se tienen en cuenta, los contaminantes que pueden afectar la salud humana. Teniendo en cuenta que el riesgo es la combinación de la toxicidad y el nivel de exposición, éste último varía en función de la movilidad de un contaminante. Si bien en Matehuala el consumo de agua subterránea somera está vetado, el arsénico puede moverse hacia otros compartimentos ambientales, incrementando la exposición.

Los métodos de análisis de suelos se clasifican de acuerdo al propósito del estudio que se esté realizando o a las propiedades que se pretendan determinar, pueden ser químicos físicos o mineralógicos. En este estudio, se practicaron ensayos pertenecientes a las tres categorías, todos de uso frecuente y disponibilidad expedita, que en conjunto brindaron una sinergia tal que permitieron un mejor entendimiento del comportamiento del arsénico en el suelo estudiado.

2.1. Descripción del suelo en campo

Se revisó a profundidad la literatura básica y especializada sobre el área de estudio y se excavó en el punto en el que el agua contaminada con arsénico fluye a 2.2 m de profundidad. En campo, se recolectaron datos pertinentes para la descripción del suelo (Figura 2-1 a) y se midió la humedad y la densidad aparente hicieron mediciones y observaciones tales como el color en húmedo del suelo. Las muestras de suelo recolectadas se procesaron (Figura 2-1c) para posterior análisis de caracterización llevados a cabo en los laboratorios de Hidrogeoquímica, Petrografía de la División de Geociencias Aplicadas; LANBAMA y Laboratorio de Isótopos Estables de la División de Ciencias Ambientales todos en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT).

Antes de analizar el suelo con métodos químicos y físicos, es conveniente realizar la descripción cualitativa en campo; así se obtiene información del perfil, tales como los horizontes principales y transicionales que lo componen (espesor, profundidad y límites),

color en húmedo, concentraciones (nódulos, concreciones, cristales y masas); estructura, consistencia, estabilidad, poros (tamaño, forma y frecuencia). Hay que tener en cuenta que, a partir de la información obtenida en la descripción del suelo, serán el derrotero en el diseño del procedimiento experimental de disolución selectiva secuencial para el análisis mineral del suelo.

2.1.1. Identificación de los horizontes del suelo, color, y estado de agregación

Para la descripción cualitativa del suelo en campo se cavó una calicata con dimensiones aproximadas de 3.0 m x 2.0 m x 2.2 m (ancho x largo x profundo) con coordenadas UTM: 332785, 2617530. Se eliminó la capa más expuesta del tajo raspando con una pala plástica. Se identificaron los horizontes del suelo y para cada uno se determinó la textura al tacto, el color en húmedo (USDA, 2013), el porcentaje de materia orgánica, el porcentaje de CaCO_3 , la humedad, la estructura, la estabilidad, la porosidad y la densidad aparente y densidad de raíces utilizando la Guía de campo para el muestreo y descripción de suelos de la USDA (2013). Además de estas determinaciones, se observaron y registraron los datos pedológicos tales como cutanes, cementaciones, concreciones, manchas, motas con la ayuda de una lupa de mano marca TRI-PLET 20X-21mm del laboratorio de Hidrogeoquímica del IPICYT.

Para la observación más detallada de las concentraciones encontradas en el perfil del suelo se utilizó un microscopio binocular marca Nikon modelo SM Z800N ubicado en el Laboratorio de Petrografía de IPICYT.



Figura 2-1. Registro fotográfico de observaciones en campo y prácticas en laboratorio. a) Identificación del color en húmedo por comparación con la guía de color de Munsell (USDA, 2013); como parte de la descripción in situ del perfil suelo. b) Medición de densidad aparente. c) Muestras de suelo preparadas para análisis. d) Muestra de suelo aireada y dispuesta para ser procesada. Archivo de la autora.

2.2. Métodos físicos

Los métodos físicos de análisis de suelos se han desarrollado para determinar las propiedades físicas de los suelos que sirven para conocer su adaptabilidad para el cultivo de alimentos, principalmente seguidas de otras actividades tales como el uso habitacional, como vía de transporte y para la recreación.

Para lograr lo anterior, se recolectaron 22 muestras de suelo de ~ 1 Kg espaciadas 10 cm una de la otra a lo largo del perfil del suelo. Las muestras se guardaron y almacenaron en bolsas plásticas a temperatura ambiente hasta ser preparadas para análisis. Salvo la humedad, que se determinó en campo, los métodos experimentales descritos en esta sección se llevaron a cabo en las instalaciones del IPICYT.

2.2.1. Humedad del suelo

La humedad del suelo es una variable fundamental en el campo de la agronomía puesto que de ella depende el crecimiento de las plantas. En el ámbito hidrogeológico, la información precisa sobre la humedad del suelo señala entre otras cosas, las condiciones de saturación y el potencial redox del sistema e indica el drenaje o la capacidad del suelo para retener o transmitir el agua.

a. Fundamento teórico

El contenido de agua del suelo y la disponibilidad de agua son de importancia fundamental para la agricultura, la silvicultura, la hidrología y la ingeniería. En química de suelos en particular el agua alojada en los poros del suelo es de mayor importancia pues contiene las sustancias químicas disueltas que pueden ser nutrientes mayoritarios tales como el potasio (K) y el nitrógeno (N), los cuales son vitales para las plantas, pero también pueden existir otros elementos que resultan tóxicos, aunque estén presentes en menor concentración, como por ejemplo el arsénico (As). También existe otro tipo de agua adsorbida en las partículas no coloidales de la fracción mineral del suelo, la cual se elimina fácilmente de la superficie mediante calentamiento. Las partículas coloidales del suelo también tienen asociada agua estructural derivada de los componentes de la red mineral en sí, mientras que el agua adsorbida es el agua que se adhiere a la red mineral pero no es un componente estructural de la red; siendo difícil distinguir entre las dos al momento de removerlas. Otra es la llamada agua de cristalización asociada a la estructura cristalina de los minerales, la cual que requiere de temperaturas mucho más elevadas para desprenderse.

La medición de la humedad del suelo se basa en la relación existente entre el contenido de humedad y la constante dieléctrica del suelo, la medida se realiza utilizando la reflectometría en el dominio del tiempo y una ecuación empírica asociada a dicha relación (Topp et al., 1980). Este estudio se enfocó en el contenido del agua presente en los poros del suelo por tanto es el medio en el que ocurren las reacciones principales con el suelo.

b. Procedimiento experimental

La humedad del suelo se determinó en campo utilizando un medidor Extech Instruments modelo Lutron PMS-714 con una precisión $\pm 0.5\%$ a 23°C y rango de detección entre 0 y 50% de contenido de humedad. La sonda de acero inoxidable del medidor se insertó perpendicular a la superficie del perfil del suelo y una vez alcanzada la estabilización de la lectura se registró el valor medido por el equipo, este procedimiento se repitió hasta completar 22 mediciones, cada una espaciada por 10 cm.

CAPÍTULO 2: Metodología

La humedad del suelo se expresa como una proporción adimensional de dos masas o dos volúmenes, cuando cualquiera de las proporciones adimensionales se multiplica por 100, dichos valores se convierten en porcentajes y se debe indicar sobre cuál base se determinó (masa o volumen). Cuando no se da ninguna indicación, generalmente se puede suponer que la cifra se basa en la masa de la muestra.

2.2.2. Textura del suelo

La textura del suelo se basa en diferentes combinaciones de arena, limo y arcilla que forman la distribución del tamaño de partícula total. Dicha distribución cubre un amplio rango que varía desde guijarros de más de 0,25 m de tamaño hasta arcillas submicrónicas de menos de 1 um. El análisis del tamaño de partículas se utiliza para evaluar la textura del suelo puesto que permite conocer dicha distribución, al separar los agregados del suelo en unidades discretas aplicando sustancias químicas, por medios mecánicos o ultrasónicos y luego separándolas según rangos de tamaño por medio de tamizado y sedimentación. Se han utilizado varios sistemas de clasificación para definir los límites y rangos del tamaño de partículas del suelo.

En la Figura 2-2 se muestra el tamaño de partícula, la dimensión del tamiz y el tamaño en mm correspondiente a los sistemas de clasificación del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), el Comité Canadiense de Estudios de Suelos (CSSC), la Sociedad Internacional de Ciencias del Suelo (ISSS) y la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (ASTM). En este estudio se adoptó la clasificación del USDA; es decir, arenas <2000-50 um; limos <50-2 um y arcillas <2um.



Figura 2-2. Límites de tamaño de partículas según los sistemas de clasificación más usados. Tomado y adaptado de (Ruby and Lowney, 2012) y elaborado por la autora en BioRender.com.

De acuerdo con lo anterior, el análisis de la distribución del tamaño de las partículas del suelo es una herramienta fundamental para predecir las propiedades hidráulicas de un suelo, la capacidad que tiene de retener agua y transmitirla (conductividad hidráulica) (Arya and Paris, 1981) especialmente en suelos con poca estructura.

a. Fundamento teórico

El método gravimétrico o de Bouyoucos está basado en la ley de Stokes en virtud de la cual una partícula esférica sólida cae en el seno de un medio líquido de densidad menor con velocidad uniforme y se utiliza si el tamaño de las partículas es $< 75 \mu\text{m}$. Las fuerzas que intervienen (gravedad y fricción) se igualan y esta velocidad es función del tamaño de partícula. Por lo tanto, el análisis de sedimentación se basa en la relación que existe entre la velocidad de caída de la partícula y su diámetro. A un tiempo dado, las partículas de mayor tamaño se habrán sedimentado y sólo quedarán en suspensión las de tamaño menor, por lo tanto, la velocidad de sedimentación es una función de la profundidad de sedimentación del hidrómetro, la viscosidad de la solución y la densidad de las partículas y de la solución (Gee and Bauder, 1986).

La relación que existe entre la velocidad de sedimentación y el diámetro de partícula está dada por la fuerza descendente sobre cada partícula debido a su peso, de acuerdo con:

$$F_{\text{desc}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{X^3}{8} \right) (\rho_s - \rho_l) g \quad \text{Ecuación 2-1}$$

Donde X = diámetro de partícula; ρ_s = densidad de partícula; ρ_l = densidad de líquido y g = aceleración de la gravedad. Esta fuerza está siendo contrarrestada por la fricción que ejerce la viscosidad del medio, expresándose en una fuerza ascendente opuesta así:

$$F_{\text{asc}} = 3\pi X \eta v \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde η = viscosidad del fluido y v = velocidad de caída. Cuando $v = 0$, la fuerza de resistencia es igual a cero en el tiempo $t = 0$ y aumenta al aumentar v hasta que iguala a la fuerza descendente. En un sistema con una solución diluida y con partículas suficientemente dispersas, la velocidad de sedimentación de las partículas de tamaño limo y arcilla se alcanza en unos cuantos segundos. Igualando ambas fuerzas ejercidas sobre las partículas (Ecuación 2-1 y Ecuación 2-2), la velocidad de sedimentación se expresa de la siguiente manera:

$$v = g(\rho_s - \rho_l) \frac{X^2}{18\eta} \quad \text{Ecuación 2-3}$$

A la Ecuación 2-3 se le conoce como la Ley de Stokes y asume con respecto a la velocidad de sedimentación que se alcanza tan pronto inicia el proceso de sedimentación y que ésta y la resistencia dependen de la viscosidad del fluido; en cuanto a las características de las partículas supone que son lisas y esféricas y que no hay interacción entre ellas en la solución.

La Ecuación 2-3 proporciona un método sencillo para determinar la relación entre la velocidad de sedimentación y el tamaño de partícula. Los hidrómetros ASTM 152H se calibran a 20 °C directamente en términos de concentración de la solución del suelo, expresada como gramos de suelo por litro de solución (ASTM, 1985d).

b. Procedimiento experimental

Las muestras de suelo se secaron a 40 °C durante 48 h, una vez secas, se molieron y tamizaron con una luz de malla < 2 mm. El método Bouyoucos (Beretta et al., 2014) requiere de la destrucción de la materia orgánica (MO) con peróxido de hidrógeno (H₂O₂, 130 volúmenes) y la dispersión de las partículas remanentes con una solución concentrada de hexametáfosfato de sodio (NaPO₃). Se tomaron 70 g de cada muestra y se destruyó la MO adicionando alícuotas sucesivas (aproximadamente tres veces) de 40 ml de peróxido de hidrógeno hasta que la efervescencia de la reacción fuese mínima. Las muestras oxidadas se colocaron en un horno de convección forzada y se dejaron secar a 80 °C. Luego del secado, la dispersión se obtuvo agitando 50 g de muestra de suelo con 100 ml de hexametáfosfato de sodio al 25% durante 16 horas en un agitador recíprocante; después de esto la mezcla fue agitada durante dos minutos con una batidora eléctrica. Los contenidos de cada vaso se transfirieron a un cilindro de sedimentación de 2 l y se completó el volumen de máximo aforo con agua desionizada. La mezcla se homogeneizó agitando manualmente por al menos 1 min, se dejó reposar por 40 s y se midieron los sólidos en la suspensión con un hidrómetro ASTM 152H con la escala de Bouyoucos en g/l; luego se dejó reposar 2 h adicionales y se realizó una segunda lectura, la cual se corrigió a la temperatura real de la medición. El contenido de arena se estimó con la primera lectura y el contenido de arcilla con la segunda lectura; la fracción de limo se calculó como la diferencia entre esas dos mediciones. Después de la destrucción de la MO y dispersión de las muestras con el hexametáfosfato de sodio, la arena se separó mediante tamizaje con malla de 53 µm y se cuantificó gravimétricamente. Se midieron blancos realizando lecturas con el hidrómetro a 40 segundos y dos horas en el mismo cilindro con el dispersante y luego el agua sin las muestras de suelo para controlar la calidad del experimento.

2.2.3. Densidad aparente o densidad de bulto: método de la parafina

a. Fundamento teórico

La densidad aparente del suelo, ρ_b , es la relación entre la masa de sólidos secos y el volumen aparente del suelo. El volumen total incluye el volumen de los sólidos y el volumen de los poros. La masa se determina después de secar a peso constante a 105 °C, y el volumen es el de la muestra que se toma en el campo.

La densidad aparente no es una cantidad invariable para un suelo dado. Varía con la condición estructural del suelo, particularmente la relacionada con el empaquetamiento y afecta directamente la porosidad del suelo, por esta razón se usa ampliamente como medida de la estructura del suelo y varía con el contenido de agua (Blake and Hartge, 1986a, 1986b).

La determinación suele consistir en secar y pesar una muestra de suelo con volumen conocido como en el método de núcleo o es desconocido y debe determinarse como en el

método del terrón. En este estudio se utilizó el método de la parafina que se sirve de un terrón de suelo previamente secado (Blake and Hartge, 1986a).

b. Procedimiento experimental

La densidad aparente se determinó con el método de la parafina (Blake and Hartge, 1986a; Rühlmann et al., 2006; Schjønning et al., 2017) utilizando terrones de cada horizonte del suelo. Los terrones se pesaron y secaron por convección forzada durante 24 h a 105°C. Se registraron los pesos de los terrones antes y después del secado. Los terrones secos se sumergieron en parafina previamente fundida durante 24 h, tras lo cual se dejaron enfriar y se pesaron. Luego de esto, se determinó el volumen de cada terrón con el método de desplazamiento de volumen utilizando una probeta con agua. Los pesos se midieron en una Balanza analítica marca Sartorius modelo M-power con una exactitud de ± 0.0001 g y el secado se realizó en un horno FEMSA modelo ELISA con una exactitud de ± 5.0 °C. Se utilizó agua desionizada en las mediciones en laboratorio con una conductividad eléctrica de 0.067-0.1 uS/cm obtenido de un equipo Nanopure Diamond UV 120/240V.

La densidad aparente se calculó utilizando la siguiente expresión :

$$D_{Ap} = \frac{m_{\text{Terrón}_{105^{\circ}\text{C}}}}{\text{Vol. Agua} - \left[\frac{m_{\text{Terrón parafinado}} - m_{\text{Terrón}}}{D_p} \right]} \quad \text{Ecuación 2-4}$$

Dónde: D_{AP} = Densidad aparente del suelo; $w_{\text{Terrón } 105^{\circ}\text{C}}$ = Peso del terrón de suelo seco corregido; Vol. Agua = Volumen de agua desplazada; $w_{\text{Terrón parafinado}}$ = Peso del terrón de suelo parafinado; $w_{\text{Terrón}}$ = Peso del terrón de suelo seco; D_p = Densidad de la parafina (0.90 g/cm^3).

2.2.4. Densidad real o densidad de partícula: método del picnómetro

a. Fundamento teórico

La densidad de partículas de los suelos se refiere a la densidad de las partículas sólidas colectivamente. Se expresa como la relación entre la masa total de las partículas sólidas y su volumen total, excluyendo los espacios porosos entre las partículas. La densidad de partículas se usa para relacionar el volumen y el peso de una muestra de suelo, por tanto, es de suma importancia en el análisis de las interrelaciones entre la porosidad, la densidad aparente y el volumen ocupado por gases, en la determinación de la textura, así como los cálculos que involucran el movimiento de partículas por la acción del viento y del agua.

La densidad de partículas de una muestra de suelo se calcula a partir de dos cantidades medidas, a saber, la masa y el volumen de la muestra. La masa se determina pesando; el volumen desplazado por la muestra que se calcula a partir de la masa y densidad del agua (u otro fluido); el método de picnómetro utilizado en este estudio se basa en dicho principio y se explica a continuación (Blake and Hartge, 1986b).

b. Procedimiento experimental

La densidad de partícula se determinó por medio del método del picnómetro (Blake and Hartge, 1986b; Gómez-Giraldo, 2013). Los terrones se pesaron y secaron por convección forzada durante 24 h a 105 °C. Se pesaron 10 g de suelo seco en un picnómetro limpio y seco previamente pesado, luego se adicionó agua destilada hasta llenar el picnómetro, se puso la tapa hasta que el agua se desbordara, se secó y se pesó y registró de nuevo el peso. Luego se vació el contenido del picnómetro, se llenó con agua y se pesó, la densidad se obtuvo por medio de la Ecuación 2-5 junto con el valor obtener la densidad real. La densidad de partícula se expresó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³):

$$D_r = \frac{D_w(W_{s+p}-W_p)}{(W_{s+p}-W_p)-(W_{s+p+w}-W_{p+w})} \quad \text{Ecuación 2-5}$$

Donde D_r = Densidad real; D_w = Densidad del agua a la temperatura observada; W_{s+p} = Peso del picnómetro más el suelo; W_p = Peso del picnómetro vacío; W_{s+p+w} = Peso del picnómetro más suelo más agua; W_{p+w} = Peso del picnómetro más agua.

2.2.5. Porosidad total del suelo

a. Fundamento teórico

Dentro de la matriz del suelo, existen unas series de cavidades complejas inter-agregadas e intra-agregadas que varían en cantidad, tamaño, forma, tortuosidad y continuidad, a esto se le conoce como porosidad (Danielson and Sutherland, 1986). Una de las maneras más relevantes de evaluar la estructura del suelo es a través de la determinación de la cantidad, tamaño, configuración o distribución de los poros del suelo. El conocimiento de la distribución de la porosidad es clave en la caracterización del suelo como medio óptimo para el crecimiento de plantas. Cuantificar detalladamente la cantidad, tamaño y forma de los poros del suelo es esencialmente imposible, debido a su naturaleza extremadamente complicada. Sin embargo, el espacio poroso total se puede determinar con una precisión relativamente alta a partir de la densidad real o densidad de partícula y la densidad aparente o densidad de bulo del suelo de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\epsilon_{\text{Soil}} = \frac{D_r - D_{AP}}{D_r} * 100\% \quad \text{Ecuación 2-6}$$

Donde ϵ_{Soil} es la porosidad total; D_r es la densidad real y D_{AP} es la densidad aparente del suelo.

En el caso de un material consolidado, se utiliza la porosimetría de intrusión para determinar la distribución del tamaño de los poros. Esta técnica funciona ejerciendo presión para forzar a un fluido a entrar en los poros desplazando así el agua del sistema saturado. La presión requerida depende del valor del ángulo de contacto, el tamaño y la geometría del poro y la tensión superficial de acuerdo con la siguiente expresión:

$$r_p = -2\sigma \cos\theta P^{-1} \quad \text{Ecuación 2-7}$$

CAPÍTULO 2: Metodología

Donde r_p es el radio de poro calculado en m; σ es la tensión superficial del fluido en Jm^{-2} , θ el ángulo de contacto del fluido sobre el sólido poroso y P es la presión absoluta aplicada en Nm^{-2} . La muestra porosa se seca, se evacua y se inunda con mercurio y se aplica presión hidráulicamente en pasos discretos. La disminución del fluido en el baño se mide y se equipara al volumen de poros invadidos en cada pulso de presión. La Ecuación 2-7 se utiliza para calcular los radios equivalentes de los poros asumiendo un modelo de cilindros de diferentes tamaños.

La porosimetría de intrusión se realizó a una muestra de material consolidado recolectada en el lugar de estudio (Figura 2-3a) utilizando un equipo PHI-220 marca Coretest system Inc. ubicado en el laboratorio de Petrografía de la División de Geociencias Aplicadas del IPICYT. De la muestra se obtuvieron núcleos de 2 y 3" de longitud (Figura 2-3b) utilizando un sistema de perforación de núcleo lapidario de laboratorio ASC con broca de 1-1/2".

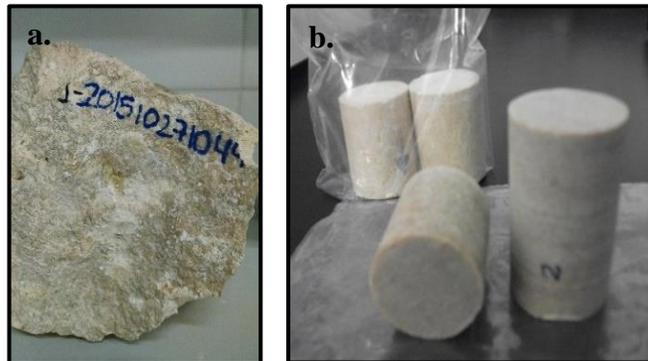


Figura 2-3. a. Muestra de mano recolectada en el sitio de estudio. b. Núcleos obtenidos de (a) para determinación de la porosidad y la permeabilidad. Archivo de la autora.

La densidad de partículas del suelo es esencialmente constante durante un período de tiempo razonable. Por tanto, el valor obtenido para la porosidad total variará con las variaciones de densidad aparente. Por esta razón, cuando se hace una descripción del perfil del suelo, cada horizonte va a poseer características específicas como, por ejemplo, la estructura la cual está íntimamente relacionada con los ciclos de contracción e hinchazón del suelo, determinando el grado de empaquetamiento y compactación de las partículas.

La relación entre la porosidad y el ascenso de un fluido a través del medio poroso se estableció desde el trabajo de Washburn en 1921 (Ecuación 2-8). La ecuación de Washburn es la más conocida para describir y predecir la elevación capilar, la cual establece que la tasa o velocidad de ascenso en un capilar de radio r está determinada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dl}{dt} = P \frac{(r^2 + 4\epsilon r)}{8\eta l} \quad \text{Ecuación 2-8}$$

Donde l es la altura del ascenso capilar, P es la presión al interior del poro; r el radio del poro; ϵ el coeficiente de deslizamiento y η la viscosidad del fluido.

La ecuación de Washburn parece ser un buen punto de partida para predecir la tasa del ascenso capilar; sin embargo, la aplicación de esta ecuación a los suelos plantea algunos problemas. El principal, es que predice la altura del ascenso capilar en un solo tubo capilar y, por ende, dicho modelo idealizado no es aplicable al complejo sistema poroso del suelo. Otro problema con la ecuación de Washburn es que no parece ser precisa para largos períodos de tiempo (Lockington y Parlange, 2004; Lago y Araujo, 2001).

Por su parte, (Koseny, 1927) desarrolló una ecuación que incluía tanto el diámetro efectivo de las partículas como la porosidad total. Dicha ecuación sería modificada posteriormente por Polubarinova-Kochina en 1952:

$$h_c = 0.0446 \frac{1-p}{p} \cdot \frac{1}{\phi} \quad \text{Ecuación 2-9}$$

Donde h_c es la altura de la franja capilar, p es la porosidad del medio poroso y ϕ el diámetro de partícula.

Posteriormente, Agapoff en 1937 sugirió que dichas predicciones no se podían aplicar al suelo ya que éste era un sistema multi-fase con intrincadas cavidades. Por su parte, Wladitchensky en 1966 encontró que a nivel macroscópico el agua no sube continuamente, sino en una serie de movimientos irregulares.

Las limitaciones mencionadas anteriormente han conducido al uso de un modelo matemático desarrollado por (Fetter, 1994) para la estimación del ascenso capilar en diferentes tipos de sedimentos, los cuales han sido contrastados con ensayos en laboratorio. La ecuación que describe el ascenso capilar formulada por (Fetter, 1994) es:

$$h_c = \frac{(2\sigma \cos\theta)}{(\rho_w g_r)} \quad \text{Ecuación 2-10}$$

Donde h_c es la altura de la franja capilar (en cm o mm); σ es la tensión superficial del fluido (en g/s^2 o kg/s^2); λ es el ángulo de contacto del menisco del fluido con la pared del tubo capilar (grados); ρ_w es la densidad del fluido (en g/cm^3 o en kg/m^3); g es la aceleración de la gravedad (en cm/s^2 o en m/s^2) y r es el radio del tubo capilar (en cm o m). A la fecha, no existe un modelo que permita estimar o predecir el ascenso capilar en un perfil de suelo en función de sus propiedades y, por el momento, las propuestas disponibles sólo coinciden en establecer una relación inversamente proporcional entre el radio del capilar por el que se mueve el fluido y la altura de la franja capilar. En el perfil de suelo en estudio, la franja capilar asciende desde la zona saturada hasta al menos 160 cm de profundidad.

2.3. Métodos químicos

Las propiedades químicas y físicas del suelo determinan su capacidad para retener elementos, oligoelementos, metales pesados y metaloides como el arsénico (Violante et al.,

2010). Para lograr una mejor comprensión de los mecanismos que controlan dicha retención, se estudió la composición elemental, la mineralogía y la distribución de las fases minerales en cada horizonte del perfil del suelo.

2.3.1. pH

a. Fundamento teórico

El pH del suelo es una propiedad muy importante en la movilización del arsénico (Martíñá-Prieto et al., 2018). El pH del suelo es una medida de la actividad de los iones de hidrógeno en la solución del suelo y está ampliamente relacionado con el pH del material parental a partir del cual se formó el suelo siendo afectado por procesos pedológicos como la lixiviación de solutos. Se esperan valores elevados de pH en el suelo de estudio por el contenido apreciable de carbonatos y la lixiviación de bases solubles. Matemáticamente el pH expresa la actividad de iones hidrógeno (llamado también protones o hidrogeniones), la cual puede variar en un rango de milésimas a millonésimas partes, por ende, se estila expresar el pH en logaritmo en base 10, así:

$$\text{pH} = \text{Log} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{Ecuación 2-11}$$

Por lo tanto, cuando se mide el pH del suelo, la medición corresponde, como ya se dijo a la lixiviación de solutos y a los iones hidrogeno producidos durante la disolución del CO₂ atmosférico, según la secuencia de reacciones siguiente:

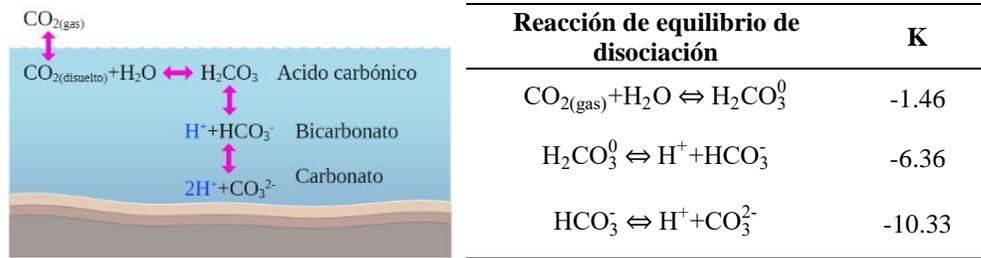


Figura 2-4. Esquema del ciclo de disolución del ácido carbónico atmosférico en el agua, en la naturaleza este proceso gobierna el pH de sistemas acuáticos abiertos. A la derecha, cada reacción de equilibrio con la respectiva constante. Figura elaborada en BioRender.com.

Las constantes mostradas en la Figura 2-4 sugieren que las reacciones se hacen más dificultosas en el medio acuoso, es decir, el dióxido se disolverá en la solución del suelo con cierta facilidad para producir ácido carbónico y sólo una millonésima parte de éste ácido carbónico se disociaría en bicarbonato y aportaría un protón al medio acuoso.

b. Procedimiento experimental

El pH del suelo se midió siguiendo el método (ASTM, 2020). Las muestras de suelo se secaron por convección forzada durante 24 h a 105°C. En un vaso de precipitado se pesaron 20 g de suelo seco previamente homogenizado hasta tamaño de partícula ≤2 mm (tamiz ASTM No. 10) y con el suelo seco se prepararon dos suspensiones, la primera, pesando una parte de suelo en gramos y añadiendo cinco 5 partes CaCl₂ 0.05 M en mililitros

y la segunda, pesando una parte de suelo en gramos y añadiendo una parte de agua desionizada en mililitros; las suspensiones se mezclaron constantemente hasta obtener un lodo que se dejó reposar durante 1 h a temperatura ambiente (15-25 °C). Finalizado el tiempo de reposo, se procedió a las lecturas registrando el pH de la lechada a la unidad de pH 0.1 más cercana registrando tres mediciones utilizando un Multiparámetro de mesa marca Thermo Scientific modelo Orion Versa Star con solución interna de KCl y electrodo independiente con una exactitud de ± 0.1 unidades de pH.

Se realizaron análisis instrumentales esenciales para determinar la composición elemental y la mineralogía del suelo e identificar algunas morfologías relevantes en las muestras.

2.3.2. Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X (XRF)

a. Fundamento teórico

La espectrometría XRF se basa en el efecto fotoeléctrico y consiste en irradiar muestras con rayos X, los cuales pueden dispersarse o absorberse por los átomos de la muestra. Cuando un átomo absorbe los rayos X de origen, la radiación incidente desprende electrones de las capas más internas del átomo, creando vacantes. Las vacantes de electrones se llenan con electrones que caen en cascada desde las capas externas de electrones. Los electrones en las capas externas tienen estados de energía más altos que los electrones de la capa interna, y los electrones de la capa externa emiten fotones a medida que caen en cascada hacia las vacantes de la capa interna. Esta reordenación de electrones da como resultado la emisión de rayos X característicos del átomo dado.

El número de fotones de determinada energía generados en una unidad de tiempo es a su vez representativo del número de átomos (o concentración) de ese elemento en la muestra. Por lo tanto, la espectrometría XRF es tanto un factor cualitativo como una técnica analítica cuantitativa. Por lo anterior, y la capacidad de análisis simultáneo, multi-elemental y no destructivo, la espectrometría XRF fue reconocida oficialmente en 1996 como un método válido de caracterización de suelos, materializado en el Método 6200 de la EPA.

b. Procedimiento experimental

Se analizaron por triplicado 22 muestras de suelo recolectadas con 10 cm de espaciamiento a lo largo de la calicata utilizando un analizador Thermoscientific Niton™ FXL con límite de detección de 10 mg/kg basado en el método 6200 de la USEPA (USEPA, 2007). La precisión y el rendimiento del análisis se verificó realizando mediciones intercaladas con un material estándar con referencia Montana I soil NIST® SRM® 2710a del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST).

El análisis elemental por XRF requirió que las muestras de suelo se sometieran a un tratamiento previo. Inicialmente se tomaron aproximadamente 20 g de cada muestra de suelo y se secaron en un horno de convección forzada a 105 °C hasta peso constante, después de esto, el material se molió en un molino de esferas de ágata marca FRITSCH modelo PULVERISETTE 6 hasta lograr un tamaño de partícula con luz de malla ≤ 0.045 mm, el cual se verificó por tamizaje manual con un tamiz ASTM No. 325, esta operación se realizó hasta acumular aproximadamente 5.0 g del material, luego de esto se constató

por pesaje en una balanza analítica marca Sartorius modelo M-power la cantidad requerida de 5.0 g y se empacó en bolsas plásticas transparentes con cierre hermético.

El análisis de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF) permitió definir la distribución de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza en el perfil del suelo, establecer los rangos normales de cada uno con respecto a las concentraciones reportadas y relacionar la ocurrencia del arsénico no pedogénico en los horizontes A y B2 con entradas del entorno en el primer caso, y, con procesos de precipitación-disolución y adsorción en el segundo.

Con el fin de elucidar los procesos geoquímicos que dieron origen al suelo, a partir de la información de las concentraciones elementales totales obtenidas por XRF y determinar las relaciones existentes entre éstas, se realizó un análisis estadístico multivariado el cual consistió en una matriz de correlación, un análisis de componentes principales y análisis de agrupamiento jerárquico tipo clúster.

2.3.3. Análisis estadístico

El análisis estadístico se basó en métodos multivariados o conjunto de técnicas que permitieron interpretar y visualizar el conjunto de datos completo. Además, permitió encontrar relaciones entre las variables analizadas. La relación se estableció puesto que las variables midieron una característica común, en este caso, las concentraciones elementales totales para distintas profundidades del suelo. Este tipo de análisis es muy usual en minería de datos o cuando se maneja un volumen de información importante. A continuación, se muestra la definición matemática de cada técnica y su aplicación para los datos en estudio.

Matriz de correlación

La medida de dependencia lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas y continuas se cuantifica a través del coeficiente de correlación de Pearson. Sean X y Y dos variables aleatorias sobre una población; el coeficiente de correlación de Pearson se define como:

$$\rho_{X,Y} = \frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y} = \frac{\text{Cov}(X,Y)}{\sqrt{\text{Var}(X)\text{Var}(Y)}} \quad \text{Ecuación 2-12}$$

Donde σ_{XY} es la covarianza de (X, Y); σ_X es la desviación estándar de la variable X; σ_Y es la desviación estándar de la variable Y. En este estudio se compararon todas las parejas posibles entre concentraciones elementales obtenidas a distintas profundidades del suelo, se calculó el coeficiente de correlación de Pearson para cada una y se construyó una matriz de correlación.

Análisis de Componentes Principales

El análisis de componentes principales es un procedimiento matemático que transforma un conjunto de variables posiblemente correlacionadas en un conjunto menor de variables no correlacionadas llamadas componentes principales. En este estudio se obtuvieron 22 observaciones (n) de 15 variables (p), por lo que el objetivo del análisis de

componentes principales fue determinar dos nuevas variables (r) no correlacionadas llamadas componentes principales que representen la mayor variabilidad posible de las variables originales. El ACP con fines exploratorios y como un paso intermedio para el de agrupamiento jerárquico tipo clúster.

Formalmente se tiene $X' = (X_1, X_2, \dots, X_p)$ un vector de p variables, cuya matriz de varianzas-covarianzas está representada por Σ con eigenvalores $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$. Y sean $Y' = (Y_1, Y_2, \dots, Y_p)$ nuevas variables formadas como combinaciones lineales de las X_i 's:

$$\begin{aligned} Y_1 &= a_1'X = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1p}X_p \\ Y_2 &= a_2'X = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2p}X_p \\ &\vdots \\ Y_p &= a_p'X = a_{p1}X_1 + a_{p2}X_2 + \dots + a_{pp}X_p \end{aligned}$$

Donde Y_1, Y_2, \dots, Y_p representan los componentes principales o combinaciones lineales no correlacionadas, cuyas varianzas son máximas. La $\text{Var}(Y_k) = \text{Var}(a_k'X) = \lambda_k$, $k = 1, \dots, p$. Por lo tanto, la variabilidad total de los componentes principales (Y) es igual a la variabilidad total de las variables originales. Los elementos a_{kj} del eigenvector son llamados pesos y miden la importancia de la j -ésima variable en el k -ésimo componente principal.

El número de componentes principales que de alguna manera pudieran reemplazar a las variables originales, sin mucha pérdida de información, depende del problema en particular. En este estudio se buscó que el porcentaje de la variabilidad explicada por los r primeros componentes fuera de al menos el 80%.

En este estudio se eligió el número de componentes de acuerdo con dos criterios: el primero, eigenvalores ≥ 1 y segundo, el punto de inflexión de la gráfica λ_k vs. k , en el que la curva se vuelve asintótica, punto a partir del cual los eigenvalores se aproximan a cero y por ende pueden ignorarse; los dos criterios anteriores deben mostrarse consistentes entre sí.

Análisis de agrupamiento jerárquico tipo clúster

El análisis de grupos dividió a los individuos (profundidades de las muestras recolectadas) de la base de datos en grupos, dichos grupos recibieron el nombre de cúmulos (clusters), de tal manera que los individuos de un mismo cluster tuvo características semejantes con respecto a las variables medidas, en este caso, las concentraciones elementales totales. Para ello fue necesario medir la similitud o disimilitud entre dos observaciones multivariadas por medio de las distancias euclidianas.

La distancia euclidiana es la norma del vector de diferencias de las dos observaciones y se expresa así:

$$d_{ij} = \{(x_i - x_j)'(x_i - x_j)\}^{1/2} = \sqrt{(x_{i1} - x_{j1})^2 + \dots + (x_{ip} - x_{jp})^2} \quad \text{Ecuación 2-13}$$

Donde x_i y x_j son observaciones multivariadas.

Este tipo de análisis pertenece a la categoría de métodos jerárquicos y consiste en una serie de uniones o una serie de divisiones sucesivas cuyos resultados se muestran en un diagrama bidimensional llamado dendrograma. Siendo 22 el número total de individuos a agrupar; el algoritmo general de cálculo consistió en los siguientes pasos:

1. Se empezó con 22 grupos (clúster), cada uno conteniendo a un solo individuo.
2. Se calculó la distancia entre cada uno de los clúster y se determinaron los clúster con distancia mínima.
3. Se unieron los clústeres anteriores y se nombró al nuevo clúster. Se calcularon de nuevo las distancias entre este nuevo clúster y los demás.
4. Se repitieron los pasos 2 y 3 un total de $n-1$ veces, i.e. hasta que todos los individuos pertenezcan al mismo clúster. Se registraron los cúmulos que se van uniendo y las distancias a las que la unión ocurre.

En el paso 2, $D=\{d_{ij}\}$, donde d_{ij} es cualquiera de las distancias definidas en el paso 1.

En el paso 3, si los individuos cuya menor distancia entre sí fueron m y n se unieron para formar el clúster mn . La distancia entre el clúster mn y un nuevo clúster w está dada por la menor distancia entre los dos elementos (uno de cada clúster):

$$d_{(mn)w}=\min\{d_{mw},d_{nw}\} \quad \text{Ecuación 2-14}$$

El número óptimo de agrupamientos se determinó visualizando el dendrograma y calculando una distancia para la cual los grupos estaban bien diferenciados. Por medio del método del vecino más cercano se maximizó la distancia entre los clústeres, produciendo un menor número de grupos.

De acuerdo con lo anterior, el análisis estadístico buscó determinar la asociación de variables (en este caso concentraciones totales de elementos químicos) con el fin de proporcionar una información valiosa sobre los distintos procesos geoquímicos que se produjeron y siguen produciendo en el suelo, también, la definición de elementos guía, los principales minerales en el suelo y la identificación y transporte de contaminantes.

2.3.4. Difracción de Rayos X en polvo

a. Fundamento teórico

En 1891 Röntgen descubrió los rayos X. Los rayos X son un subconjunto del espectro electromagnético que tiene longitudes de onda de 0,1 a 100 Å (10⁻¹⁰ m). Se demostró que la polarización de los rayos X y se observó que un haz de rayos X que pasaba por una rendija estrecha sufría un pequeño ensanchamiento que conducía a una longitud de onda estimada de 10⁻⁸ cm. Este valor reportado fue ligeramente menor que las distancias interatómicas estimadas en sólidos, a partir de la densidad, el peso molecular y el número de Avogadro. Von Laue sugirió la posibilidad de usar cristales como rejillas de difracción natural para rayos X y pudo demostrar que los efectos observados podrían interpretarse

como debidos a la difracción de ondas electromagnéticas en una rejilla tridimensional (Zachariassen, 1967a, 1967b). En la Figura 2-5 se muestra esquemáticamente la dispersión de rayos X sobre una superficie y las variables asociadas con la ecuación de Bragg.

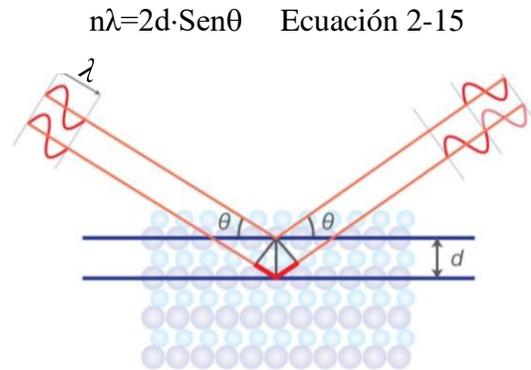


Figura 2-5. Difracción del haz de rayos X incidente en una superficie de un sólido cristalino.

En la Ecuación 2-15 n es un entero, λ es la longitud de onda característica de los rayos X que incide en la muestra cristalizada, d es la distancia interplanar entre las filas de átomos, y θ es el ángulo del haz de rayos X con respecto a estos planos. Cuando se cumple esta ecuación, los rayos X dispersos por los átomos en el plano de una estructura periódica están en fase y la difracción se produce en la dirección definida por el ángulo θ . El patrón de difracción obtenido se considera, por lo tanto, como una huella química, y la identificación química se puede realizar comparando este patrón de difracción con una base de datos de patrones conocidos.

b. Procedimiento Experimental

Los horizontes se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD) utilizando un difractómetro de polvo avanzado Rigaku SmartLab con detector de área, geometría theta y radiación $\text{CuK}\alpha$ desde un generador a 40 kV y 30 mA (1,2 kW), 0.5 s para cada paso y 3526 pasos para completar la ejecución, dentro de 5° a 90° 2-Theta. Cada muestra de suelo se secó por convección forzada durante 24 horas a $105\pm 3^\circ\text{C}$, luego se pulverizó en un molino de ágata marca Pulverisette 6 durante 20 minutos y se hizo pasar por un tamiz con luz de malla <0.149 mm (Tamiz No. 100); se tomaron 5 g (aprox.) de la fracción aceptada y se montaron en un porta-muestras de vidrio que se insertó en el anclaje del equipo de difracción. Para optimizar el barrido electrónico la muestra se recubrió con oro y se procedió a la búsqueda semi-automatizada de picos asignando aquellos considerados significativos en intensidad respecto a los demás. La coincidencia se obtuvo por la superposición de todos los patrones de difracción disponibles con sus reflexiones características para las fases presentes, bajo los códigos de fichas de la base de datos International Crystal Diffraction Database (ICDD). Este tratamiento previo del difractograma experimental hace más específica la etapa de identificación.

La semi-cuantificación en peso de cada mineral con respecto al total se realizó mediante comparación de las muestras recolectadas contra la base de datos PDF4+

(International Centre for Diffraction Data, ICDD) utilizando el software X'pert HighScore Plus y el método normalizado RIR (Chung, 1974).

Análisis semi-cuantitativo

La difracción de rayos X de polvo es una de las técnicas con mayor potencial para la cuantificación de fases cristalinas y en algunas ocasiones para fases amorfas. En el análisis semi-cuantitativo se busca determinar las proporciones de las fases con una precisión numérica confiable a partir de los datos experimentales. Para ello se requiere generalmente el uso de patrones estándar y de datos estructurales como punto de partida. El método normalizado RIR (Chung, 1974) utiliza el parámetro RIR (Relación de intensidad de referencia) conocido también como $I/I_{\text{corindón}}$. Este parámetro proviene de la relación de intensidades del pico de mayor intensidad de la fase y el pico más intenso del corindón, el cual ha sido ampliamente aceptado y tabulado para muchas fases en la base de datos cristalográfica ICDD.

La normalización que usa este método asume que la suma de las fases identificadas es el 100% de la cantidad total, lo que significa que no considera la existencia de otras fases cristalinas no identificadas, esto permitió escribir un sistema de n ecuaciones para resolver con n fracciones de peso, usando la siguiente expresión:

$$X_a = \frac{I_{(hkl)_a}}{RIR_a I_{(hkl)_a}^{\text{ref}}} \left[\frac{1}{\sum_{f=1}^n \text{fases} \left(\frac{I_{(hkl)_f}}{RIR_f I_{(hkl)_f}^{\text{ref}}} \right)} \right] \quad \text{Ecuación 2-16}$$

Donde X_a representa la fracción en peso de la fase a . Cuando los valores RIR son conocidos a partir de otra fuente, por ejemplo, en la literatura, pueden ser usados junto con los valores de intensidad relativa en la ficha PDF de la ICDD; así pues, el método RIR permitió usar datos de la bibliografía para lograr un análisis semi-cuantitativo el cual estuvo limitado por la presencia de alguna fase anhedral o cuya proporción con respecto al total de la muestra fue enmascarada con la presencia de otras fases predominantes.

El análisis semi-cuantitativo por refinamiento Rietveld requiere de un modelo estructural confiable de cada una de las fases a ser cuantificadas, para ello se utilizaron las fases cristalinas mayoritarias identificadas o con una proporción relativa en peso estimada mayor que 4.0%.

Con las dificultades intrínsecas del método, es muy probable que el número de fases existentes en el suelo haya sido superior al estimado por este método, entre otras cosas, por la ausencia de fichas cristalográficas para asignar a la totalidad de las estructuras cristalinas analizadas; sin embargo, los resultados que obtenidos a partir de este método brindaron una primera aproximación de las proporciones de cada mineral en los horizontes y fueron útiles para establecer relaciones entre la mineralogía y otras propiedades físicas y químicas del suelo.

2.3.5. Microscopía electrónica de barrido con detector EDS

La microscopía electrónica de barrido (siglas en inglés SEM) se ha utilizado durante mucho tiempo en la ciencia del suelo para investigar la microestructura de los suelos finamente dispersos y finamente porosos como el arcilloso, silíceo y en las rocas carbonatadas (Sergeyev et al., 1980).

a. Fundamento teórico

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos se deriva en gran medida de la rica variedad de interacciones que experimentan los electrones del haz dentro de la muestra. Las interacciones se dividen en dos clases: (1) colisiones elásticas, que afectan las trayectorias de los electrones del haz dentro del espécimen sin alterar la energía, y (2) colisiones inelásticas, que resultan en una transferencia de energía al sólido, lo que lleva a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos y continuos, radiación electromagnética de onda larga en las regiones visible, ultravioleta e infrarroja, pares de agujeros de electrones, vibraciones de celda (fonones) y oscilaciones de electrones (plasmones). En principio, todas estas interacciones se pueden utilizar para derivar información sobre la naturaleza del espécimen: forma, composición, estructura del cristal, estructura electrónica, campos eléctricos o magnéticos internos, etc.

El haz de electrones entra en la cámara de muestras y golpea la muestra en un solo punto, tanto en la dispersión elástica como en la inelástica produciendo señales detectables de electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, rayos X característicos y continuos, y radiación catodoluminiscente. Midiendo la magnitud de estas señales con detectores adecuados se determinan ciertas propiedades del espécimen, por ejemplo, la topografía local, la composición, etc. La imagen se forma al abarcar más de un punto, moviendo el rayo de un lugar a otro por medio de un sistema de escaneo, ilustrado en la Figura 2-6.

Cuando se trabaja con muestras con superficies desiguales, los detectores reciben diferentes cantidades de electrones secundarios emitidos según la inclinación de cada área lo cual se reproduce en distintas intensidades de la iluminación visualizada en el monitor, de manera que, se apreciarán zonas iluminadas cuando el sector produzca una gran cantidad de electrones secundarios y zonas de sombra que corresponderán a aquellas regiones que producen pocos electrones secundarios, y zonas más bien grises en aquellas áreas con emisiones intermedias de electrones secundarios. La integración de zonas iluminadas, oscuras y grises brinda una sensación de relieve en tres dimensiones a la imagen lo cual se interpreta en muy diversas morfologías según los tipos de muestras (Reed, 2005).

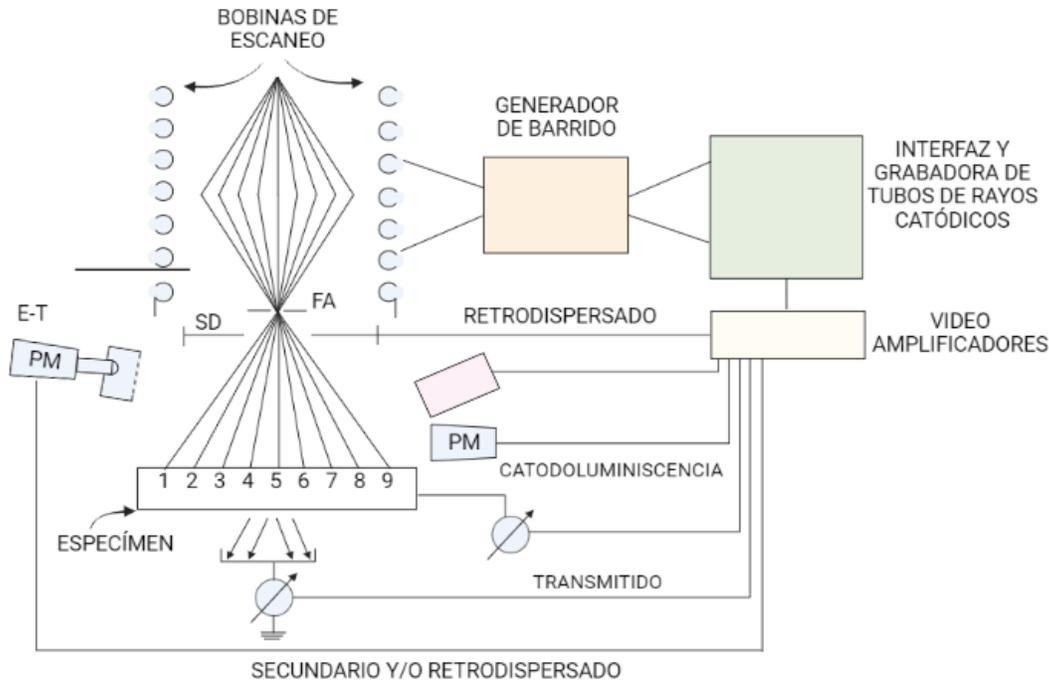


Figura 2-6. Ilustración esquemática del sistema de análisis de superficie del microscopio electrónico de barrido. Adaptado de (Goldstein et al., 1981) y creado por la autora en BioRender.com.

Abreviaturas: FA: apertura final; SD: detector de electrones de estado sólido; ET: detector Everhart-Thornley; S: centelleador; PM: fotomultiplicador; W: espectrómetro de rayos X de dispersión en longitud de onda; ED: espectrómetro de rayos X de dispersión de energía; CRT: tubo de rayos catódicos. Los números del 1 al 9 indican posiciones sucesivas del haz durante una secuencia de exploración.

b. Procedimiento experimental

Se llevó a cabo un estudio micro-morfológico y mineralógico aprovechando las bondades de la SEM y el EDS (siglas en inglés de Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) con el fin de observar morfologías de los minerales ya identificados por XRD y otras estructuras menos abundantes y poco cristalinas no identificadas por dicha técnica.

Se examinaron submuestras de cada horizonte utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de resolución ultra alta (SEM) y condiciones de vacío estándar a 25 kV Thermo Scientific™ Quanta™ de Thermo Scientific (Waltham, Massachusetts, USA) con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS). Las muestras de suelo se secaron previamente a 105 °C y se molieron y tamizaron hasta una luz de malla ≤ 0.045 mm (tamiz No. 325), se adhirieron en porta-muestras con cinta de carbono removiendo el exceso de partículas con nitrógeno gaseoso. Se utilizaron submuestras de los cuatro horizontes de suelo y de la capa 160-170 previamente preparadas y durante la inspección se seleccionaron aquellas regiones con las estructuras más brillantes y de morfología más definida.

2.4. Extracciones químicas secuenciales

Las extracciones químicas secuenciales fueron procesos analíticos ideados para cuantificar los elementos traza presentes en suelo, sedimentos o lodos por medio de una lixiviación química. El propósito de estos procedimientos es liberar dichos elementos al ponerlos secuencialmente en contacto con una serie de soluciones extractoras bajo diversas condiciones operacionales de pH, proporción sólido: líquido, tiempo de contacto y velocidad de agitación. El sobrenadante de cada paso se separa y se analiza por una o varias técnicas como ICP/OES, ETAAS, FAAS, SEM-EDS, entre otras, obteniendo la composición elemental de cada fase mineral analizada. Esta información es de suma importancia a la hora de establecer, entre otras cosas, el grado de contaminación con respecto a un elemento dado, estimando su biodisponibilidad y movilidad.

El esquema secuencial mejora la selectividad de los reactivos al seguir un orden progresivo de la fuerza extractiva de las soluciones aplicadas a medida que las fases geoquímicas objetivo se hacen menos solubles (Ure et al., 1993). Los extractantes se aplican generalmente siguiendo el orden: sales tamponadas a un valor de pH predeterminado, ácidos débiles, agentes reductores, agentes oxidantes y ácidos fuertes. El pH, la temperatura y la duración de cada paso son variables críticas en la eficiencia de la extracción (Divvela, 2010).

Una de las mayores desventajas de las EQS es la re-adsorción del elemento objetivo en fracciones posteriores a la previamente disuelta (Bin and Xiao-Quan, 1993) básicamente por un desconocimiento de la naturaleza detallada del material que se extrae. En la práctica, las formas metálicas definidas operacionalmente pueden ser mucho menos específicas de lo estimado y pueden tener variedad de asociaciones entre distintos elementos (Adamo and Zampella, 2008).

Las fases extraídas a menudo se nombran en función de su respuesta a los reactivos de extracción, pero este enfoque puede ser engañoso ya que el comportamiento de las muestras naturales puede ser variable de acuerdo con la naturaleza específica de los componentes inorgánicos y orgánicos a los cuales los elementos están asociados.

La variedad que existe entre tipos de suelo y el sinnúmero de protocolos de EQS dificultan la estandarización de un procedimiento efectivo (Mseddi et al., 2010) y la comparabilidad de resultados obtenidos.

En este estudio, las EQS se utilizaron para fraccionar y determinar las diversas formas geoquímicas en las que puede existir el arsénico en el suelo modificando un procedimiento de referencia (Tessier et al., 1979a). Se eligió una serie de reactivos seleccionados por su capacidad para reaccionar con los componentes principales del suelo procurando maximizar la disolución completa del arsénico evitando el traslape con la fase siguiente.

2.4.1. EQS: preliminares

El diseño de un protocolo de extracciones químicas secuenciales constituyó un punto clave en este trabajo de investigación debido a la singularidad y a la configuración hidrogeológica observada en el valle de Mathuala. Se fijó como principal objetivo la extracción secuencial del arsénico de las fracciones de suelo más relevantes desde el punto de vista ambiental y se buscó que los resultados sirvieran para dilucidar los procesos de atenuación de arsénico a partir de las asociaciones geoquímicas existentes. La preponderancia entre fracciones se determinó con base en la proporción de arsénico en cada una mediante pruebas preliminares.

2.4.1.1. Fracción soluble

a. Fundamento teórico

La fracción del suelo extraíble con agua refleja la porción de arsénico fácilmente disponible que existe bien sea en fases altamente cristalinas (Burt et al., 2003), en arseniatos metálicos (Bothe and Brown, 1999) o como arsénico co-precipitado con yeso (Rodríguez et al., 2008). En suelos evaporíticos, los sulfatos (de calcio, estroncio y bario principalmente) y cloruros (de sodio y potasio) ocurren usualmente en fases muy cristalinas, por tanto, es de esperar encontrar dichos iones en la fracción extraíble con agua, así que discriminarlos es de gran utilidad en la diferenciación con otras fases poco cristalinas identificadas por picos débiles en los difractogramas de Rayos X. En la Tabla 2-1 se enumeran las fases minerales que pueden sufrir procesos de disolución-precipitación, incluyendo sulfatos, cloruros y arseniatos, junto con la constante de producto de solubilidad respectiva.

Las reacciones mostradas en la Tabla 2-1 son reversibles y pueden alcanzar el equilibrio bajo ciertas condiciones, es importante tener en cuenta que el equilibrio se trata de un estado dinámico, en el que la velocidad de la reacción directa, de izquierda a derecha, es igual a la de la reacción inversa, de derecha a izquierda. En el equilibrio se cumple el producto de las concentraciones de los productos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es constante y se denomina producto de solubilidad, K_{sp} .

Tabla 2-1. Arseniatos metálicos, sulfatos y cloruros contemplados como probables fases minerales en la fracción soluble del suelo. Se muestran las reacciones de disociación de cada sal y los pK_{sp}.

Compuesto	Formula molecular	Reacción de disociación	Log Ksp
Guerinita	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·9H ₂ O = 5Ca ⁺² + 2HAsO ₄ ⁻² + 2AsO ₄ ⁻³ + 9H ₂ O	-30.69
Haidingerita	CaHAsO ₄ ·H ₂ O	CaHAsO ₄ ·H ₂ O = Ca ⁺² + HAsO ₄ ⁻² + H ₂ O	-4.79
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.25H ₂ O	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.25H ₂ O = 3Ca ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 2.25H ₂ O	-21.40
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·3H ₂ O = 3Ca ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 3H ₂ O	-21.14
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·3.67H ₂ O	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·3.67H ₂ O = 3Ca ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 3.67H ₂ O	-21.00
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4w	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O = 3Ca ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 4H ₂ O	-18.90
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4.25H ₂ O	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4.25H ₂ O = 3Ca ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 4.25H ₂ O	-21.25
	Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O = 4Ca ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 2OH ⁻ + 4H ₂ O	-29.2
	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·H ₂ O	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ ·H ₂ O + 2H ⁺ = 5Ca ⁺² + 4HAsO ₄ ⁻² + H ₂ O	-13.63
	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH = 5Ca ⁺² + 3AsO ₄ ⁻³ + OH ⁻	-38.04
Arsenato de hidroxí-apatita	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH = 5Ca ⁺² + 3AsO ₄ ⁻³ + OH ⁻	-38.04
	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	Ba ₃ (AsO ₄) ₂ = 3Ba ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³	-24.6
	BaHAsO ₄ ·H ₂ O	BaHAsO ₄ ·H ₂ O = Ba ⁺² + HAsO ₄ ⁻² + H ₂ O	-5.60
Parascorodite	FeAsO ₄ ·2H ₂ O	FeAsO ₄ ·2H ₂ O = Fe ⁺³ + AsO ₄ ⁻³ + 2H ₂ O	-25.44
	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ = 3Mg ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³	-21.1
	MnHAsO ₄	MnHAsO ₄ = Mn ⁺² + HAsO ₄ ⁻²	-7.31
	Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O = 3Mn ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 8H ₂ O	-28.707
	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	Sr ₃ (AsO ₄) ₂ = 3Sr ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³	-18.4
	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.5H ₂ O	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·2.5H ₂ O = 3Zn ⁺² + 2AsO ₄ ⁻³ + 2.5H ₂ O	-27.546
Sulfato de calcio di-hidratado (yeso)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O = Ca ⁺² + SO ₄ ⁻² + 2H ₂ O	-4.60
Anhidrita	CaSO ₄	CaSO ₄ = Ca ⁺² + SO ₄ ⁻²	-4.36
Barita	BaSO ₄	BaSO ₄ = Ba ⁺² + SO ₄ ⁻²	-9.97
Melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O = Fe ⁺² + SO ₄ ⁻² + 7H ₂ O	-2.209
Thenardita	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ = 2Na ⁺ + SO ₄ ⁻²	-0.179
Mirabilita	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O = 2Na ⁺ + SO ₄ ⁻² + 10H ₂ O	-1.114
Epsomita	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O = Mg ⁺² + SO ₄ ⁻² + 7H ₂ O	-2.140
	Mn ₂ (SO ₄) ₃	Mn ₂ (SO ₄) ₃ = 2Mn ⁺³ + 3SO ₄ ⁻²	-5.711
	MnSO ₄	MnSO ₄ = Mn ⁺² + SO ₄ ⁻²	2.669

CAPÍTULO 2: Metodología

Celestita	SrSO ₄	$\text{SrSO}_4 = \text{Sr}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	-6.63
	Cu ₂ SO ₄	$\text{Cu}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{-2}$	-1.950
	CuSO ₄	$\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	3.010
Chalcanthita	CuSO ₄ ·5H ₂ O	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 5\text{H}_2\text{O}$	-2.640
Zincosita	ZnSO ₄	$\text{ZnSO}_4 = \text{Zn}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$	3.010
	ZnSO ₄ ·H ₂ O	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	-0.570
Bianchita	ZnSO ₄ ·6H ₂ O	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 6\text{H}_2\text{O}$	-1.765
Goslarita	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 7\text{H}_2\text{O}$	-1.960
AlumK	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Al}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} + 12\text{H}_2\text{O}$	-5.170
Halita	NaCl	$\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	1.582
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}^{+2} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	2.710
Melanothallita	CuCl ₂	$\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	3.730
Nantokita	CuCl	$\text{CuCl} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	-6.760
	ZnCl ₂	$\text{ZnCl}_2 = \text{Zn}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	7.030
Cotunnita	PbCl ₂	$\text{PbCl}_2 = \text{Pb}^{+2} + 2\text{Cl}^-$	-4.770

b. Procedimiento experimental

Se pesó 1.0 g de muestra de suelo procesado³ directamente en tubos de centrifuga, se añadieron 100 ± 0.5 ml de agua desionizada con $\text{pH} \geq 7.0$ a temperatura ambiente con agitación constante de 350 rpm durante 30 minutos. A medida que se realizaron lavados, se separó el sobrenadante y se midió la conductividad eléctrica con el fin de monitorear la disolución de los sulfatos (Burt et al., 2003; Caraballo et al., 2009; Larios et al., 2012; Salazar Amador, 2017).

Luego de esto, se centrifugaron los tubos durante 15 min a 3500 rpm en un equipo Centrifuge decantando la fase sólida y extrayendo el sobrenadante líquido por succión con jeringas desechables de 50 ml tipo Syringe® y salida tipo Luer. Una vez se succionó el sobrenadante, se ensambló la jeringa a un portafiltros tipo Acrodisc® montado con un filtro de celulosa de $0.45 \mu\text{m}$ Milipore® en su interior, haciendo pasar lentamente el sobrenadante por el filtro empujando el émbolo de la jeringa hasta vaciar por completo el tambor. El líquido filtrado se almacenó hasta análisis en recipientes plásticos con tapa, previa acidificación con 2 gotas de HNO_3 hasta $\text{pH} \leq 2.0$. Se determinaron cationes mayoritarios y elementos traza por espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP/OES) utilizando un equipo Varian 730 ES. Se optimizó la detección y cuantificación del ICP-OES realizando las pruebas en la muestra de suelo con mayor concentración de arsénico. El procedimiento de recuperación del sobrenadante líquido se repitió en todas las seis etapas extractivas, también la preservación y almacenamiento de las muestras hasta análisis posterior.

Para la medición de la conductividad eléctrica y el pH de los sobrenadantes, se utilizó un Multiparámetro de mesa marca Thermo Scientific modelo Orion Versa Star con solución interna de KCl y electrodo independiente con una exactitud de ± 0.1 unidades de pH y $\pm 0.1 \mu\text{S/cm}$ para la conductividad eléctrica. El pH se calibró con soluciones buffer de pH 7.01 y 10.01 marca Fermont; pH 1.00 marca Hanna Instruments y la conductividad con una solución estándar de conductividad de $1413 \mu\text{S/cm}$ marca Hanna Instruments.

Para evitar la disolución de los carbonatos, el agua desionizada utilizada en cada lavado tuvo un $\text{pH} \geq 7.0$. Para esto, se tomaron 2 l de agua desionizada con conductividad $= 1.8 \mu\text{S/cm}$ en un matraz en el que se introdujo una manguera plástica de diámetro ajustable la cual estaba conectada por el otro extremo a la salida de una bala de nitrógeno. La entrada del matraz se selló asegurando la manguera con cinta adhesiva y se abrió la válvula para dar paso al $\text{N}_{2(g)}$ burbujeando hasta $\text{pH} \geq 7.0$ (aproximadamente 10 minutos para 2 l de agua). El montaje se muestra esquemáticamente en la Figura 2-7.

³ El procesamiento de las muestras constó de secado, molienda y tamizado. El secado de las muestras de suelo se realizó en un horno de convección forzada FEMSA modelo ELISA con una exactitud de ± 5.0 °C a 105°C hasta peso constante, la homogenización del tamaño de partícula se realizó en un molino de esferas de ágata marca FRITSCH modelo PULVERISETTE 6, se controló el tamaño de partícula tamizando en un agitador de tamices marca W.S. Tyler™ modelo RO-TAP hasta obtener la fracción que pasó a través del tamiz No. 270.

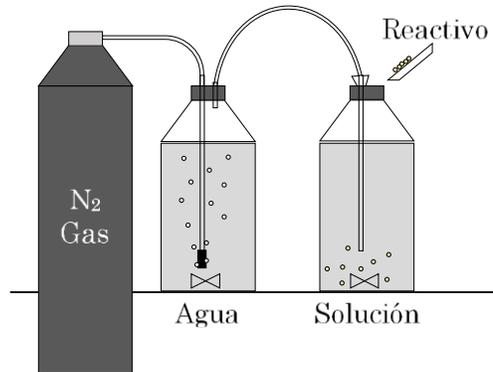


Figura 2-7. Esquema del arreglo experimental del burbujeo del agua desionizada y la preparación de las soluciones

2.4.1.2. Fracción intercambiable no-específica (extraíble con MgCl₂)

a. Fundamento teórico

Para entender cómo se extrae el arsénico en cada etapa de extracción es necesario entender los mecanismos que lo mantienen unido a la superficie sólida en cuestión; para ello se debe conocer más a detalle cómo funciona la adsorción. La adsorción tiene asociada un cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}) del sistema y es igual a la suma de la energía de enlace químico entre el ion ($\Delta G_{químico}$) y la superficie y $\Delta G_{Coulombico}$, y estas energías dependen del sorbato (en este caso el arsenato), el sorbente (el mineral) y el solvente (el agua). La ΔG_{ads} se describe con la siguiente expresión:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{químico} + \Delta G_{Coulomb} \quad \text{Ecuación 2-17}$$

En donde $\Delta G_{Coulomb}$ refleja el trabajo eléctrico requerido para unir iones a una superficie cargada y corresponde a la diferencia de energía del estado donde un mol de un ion reside en la superficie con potencial ψ_0 , y el estado del ion cuando se encuentra en la solución cuyo potencial $\psi=0$ (voltios) y se calcula de acuerdo con:

$$\Delta G_{Coulomb} = zF(\psi_0) \quad \text{Ecuación 2-18}$$

Donde z es la carga del ión, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol) y ψ es el potencial de la superficie, éste a su vez puede calcularse utilizando el modelo de capacitancia. Por lo tanto, la adsorción puede describirse en términos del enlace químico ($\Delta G_{químico}$) entre el ion y los átomos de la superficie del sorbente y el efecto electrostático ($\Delta G_{Coulomb}$) que depende de la carga de la superficie y de la carga del ión. La adsorción puede ser específica o no-específica y en ambos casos los componentes incluidos en la Ecuación 2-17 varían en importancia; sin embargo, la adsorción no-específica llamada también adsorción de esfera externa está dominada por la contribución electrostática ($\Delta G_{Coulomb}$), puesto que, el ion se encuentra separado de la superficie por moléculas de agua y la adsorción está, por ende, fuertemente influenciada por la fuerza iónica de la solución. En cambio, la adsorción específica llamada quimi-sorción y adsorción de esfera

interna, se asocia con la coordinación directa del ion adsorbido y la superficie, por lo tanto, no existen moléculas entre el ion adsorbido y la superficie, por lo que el enlace tiene una gran proporción covalente. En este tipo de adsorción, la energía libre de Gibbs está dominada por el componente químico, por lo tanto, la adsorción puede ocurrir en una superficie neutral o entre componentes con la misma carga.

El intercambio catiónico es un proceso de adsorción no-específica que implica el desplazamiento de un adsorbato de la superficie del suelo por un adsorbente y se distingue porque los iones intercambiables son retenidos por las superficies del suelo estrictamente a través de una interacción electrostática relativamente débil (Coulombic) e inespecífica. En el intercambio iónico, la fuerza electrostática será inversamente proporcional al cuadrado de los radios iónicos mientras que será directamente proporcional a las valencias de los iones involucrados. Los grupos funcionales superficiales asociados con el intercambio catiónico son la cavidad del siloxano ditrigonal, que se encuentra en las regiones intersticiales de los filossilicatos, y las fracciones carboxílicas y fenólicas desprotonadas de la materia orgánica del suelo (Essington, 2004), en la Figura 2-8 se ilustran esquemáticamente los cationes hidratados que participan en las reacciones de intercambio y que forman complejos de esfera externa o que residen en el enjambre de iones difusos de la interfaz sólido-solución.

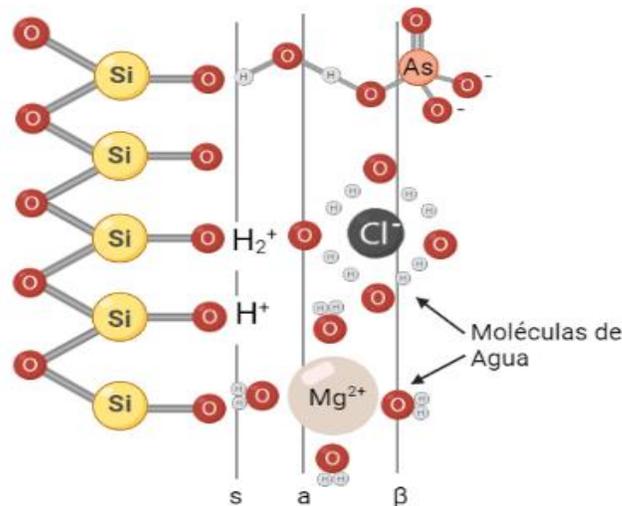
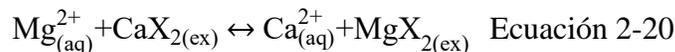
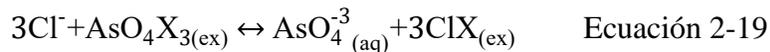


Figura 2-8. Modelo esquemático de una sección transversal de la superficie de grupos siloxanos que ilustra las capas de complejación que puede formar un ion arseniato y los iones cloruros hidratados. s) esfera interna, a) esfera externa, β) capa difusa. Creado en BioRender.com a partir de (Cheng et al., 2009; W Stumm, 1992).

Al igual que los grupos siloxano, los grupos funcionales inorgánicos de los óxidos metálicos hidratados también pueden participar en reacciones de intercambio iónico, particularmente en suelos muy degradados. Sin embargo, su contribución para retener iones intercambiables es relativamente menor.

Durante esta extracción, los cationes Ca^{2+} fueron desplazados por los cationes magnesio (Mg^{2+}), y los probables aniones arseniato (AsO_4^{3-}) por los aniones cloruro (Cl^-). Dado que el radio hidratado del arseniato (2.48 Å según (Tawfik and Viola, 2011) es menor que el radio hidratado del cloruro (3.35 Å según (Dove and Nix, 1997) al igual que el calcio (4.12 Å según Dove and Nix, 1997) en comparación con el magnesio (4.28 Å según Dove and Nix, 1997); la fuerza electrostática que une tanto al arseniato como al calcio a los sitios de intercambio superaría aquella que uniría al cloruro y al magnesio. Para contrarrestar esta desventaja, se ataca a la superficie con una solución muy concentrada de tal manera que los iones encuentren impedimentos estéricos que los obliguen a desprenderse de los sitios de intercambio. Los mecanismos de intercambios iónico de mayor interés en este estudio se representan con las siguientes reacciones:



De acuerdo con la Ecuación 2-19 se requieren tres moles de cloruro para desplazar a un mol de arseniato, mientras que se 1 mol de magnesio para desplazar 1 mol de calcio de los sitios de intercambio (Ecuación 2-20). El balance de masa debe cumplir con las relaciones estequiométricas de la Ecuación 2-19 y de la Ecuación 2-20.

b. Procedimiento experimental

Al sólido recuperado de la fracción soluble se le adicionaron 40 ± 0.5 ml de MgCl_2 1M a temperatura ambiente con agitación constante de 350 rpm durante 2 horas; al culminar el tiempo de agitación se separaron la fase sólida de la fase líquida por centrifugación, y se filtró el sobrenadante tal como se explicó en la sección anterior. Al igual que en la fracción soluble, el sobrenadante recuperado se acidificó con 2 gotas de HNO_3 hasta $\text{pH} \leq 2.0$ y se almacenó para análisis con ICP-OES y determinación de cloruros con cromatografía iónica basada en el método 300.1 de la EPA (Pfaff et al., 1999) llevada a cabo en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Campus Juriquilla, UNAM.

2.4.1.3. Fracción intercambiable específica (extraíble con Na_2HPO_4)

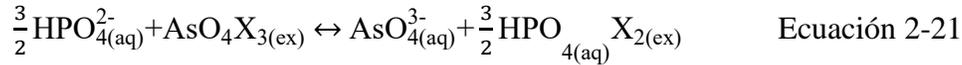
El intercambio iónico específico también se basa en la ley de Faraday explicada en la sección anterior. En esta etapa se adicionó el anión bi-fosfato cuyo radio y configuración molecular son muy similares a los del anión arseniato por lo que es de esperarse un reemplazo más efectivo y una resultante fuerza electrostática mayor.

La similitud entre los radios iónicos de los aniones (2.48 para el arseniato (Tawfik and Viola, 2011) y 2.38 para el fosfato (Marcus, 1988)), sugiere una alta competitividad por los sitios de intercambio; por su lado, el sodio competiría con un radio mucho menor al del calcio 3.28 Å y 4.12 Å (Dove and Nix, 1997), respectivamente; e incluso, podría desplazar al magnesio adherido a la superficie en la etapa anterior. El ion fosfato mono-protonado se forma a partir de la disociación del ácido fosfórico a pH de 2.12 y encuentra su máxima predominancia en sistemas acuosos entre 4 y 5 unidades de pH, sin embargo,

CAPÍTULO 2: Metodología

en este rango de acidez favorecería la disolución de la calcita y el traslape con la fase siguiente.

La ley de acción de masas se representa por medio de la reacción:



De acuerdo con lo anterior, los moles retenidos en la superficie de intercambio equivaldrán a la diferencia entre los moles obtenidos en el sobrenadante y los moles adicionados inicialmente. Para ello, al sólido remanente de la extracción anterior se adicionaron 40 ± 0.5 ml de Na_2HPO_4 1 M, pH 5, temperatura ambiente y agitación constante de 350 rpm durante 16 horas. En la Tabla 2-2 se recogen las variables de operación de la extracción de las fracciones intercambiables.

Tabla 2-2. Variables de operación durante la extracción de las fracciones intercambiables (cloruro de magnesio, no-específica y bifosfato de sodio, específica).

Fracción objetivo	Extractante	Tiempo de extracción	Temp. (°C)	Referencia	Elementos liberados a la solución
Fracción intercambiable unida débilmente por enlaces iónicos	40 ml de solución de MgCl_2 1 M a pH 8	2 h	Temp. ambiente	(Keon et al., 2001; Tessier et al., 1979b; Welch and Lico, 1998)	Cl^- , Na^+ , K^+ , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^-
Fracción intercambiable unida específicamente por enlaces iónicos	40 ml de solución de NaH_2PO_4 1 M a pH 5	16 h	Temp. ambiente		

Al finalizar la agitación, cada tubo se centrifugó durante 15 min a 3500 rpm con el fin de decantar la fase sólida y recuperar la fase líquida. El sobrenadante líquido se extrajo y almacenó para posterior análisis en ICP-OES.

2.4.2. EQS: protocolo final

El protocolo de extracciones químicas secuenciales constó de seis etapas, la primera orientada a extraer la fracción soluble explicada en la sección anterior, las cinco restantes se explican en detalle a continuación.

2.4.2.1. Fracción carbonatos

El aporte local al suelo proporciona una composición marcadamente carbonatada al suelo en estudio, sumado a esto, la competencia entre bicarbonato y arseniato por sitios de adsorción convierte a los carbonatos en una fracción fundamental para ser incluida en el análisis de las EQS.

a. Fundamento teórico

Algunos estudios consideran que a pH 6-10 el sistema carbonato-bicarbonato influye en la retención y solubilidad del arsénico en suelos calcáreos o en otros ambientes con abundancia de carbonatos (Cavallaro and McBride, 1978; Goldberg and Glaubig, 1988; Santillan-Medrano and Jurinak, 1975); otros en cambio, consideran que el

bicarbonato es un competidor del arseniato por sitios de adsorción (Stachowicz et al., 2007). En ambientes naturales, se ha sugerido que la retención de arsénico en acuíferos ricos en carbonatos se debe en parte a la adsorción del arsénico en la calcita. En su estudio en el valle de Zimapán, (Romero et al., 2004) encontró que a bajas concentraciones de arsénico en el agua, la adsorción ocurre por interacciones electrostáticas en las que se forman complejos de esfera externa, mientras que, las asociaciones serán de tipo covalente formadas por complejos de esfera interna cuando las concentraciones de arsénico son elevadas. (Alexandratos et al., 2007) probó la incorporación del arseniato en la estructura cristalina de la calcita con una significativa distorsión de la estructura alrededor del arsénico debido a la diferencia entre las longitudes de los enlaces O-O y As-O y a la diferencia en el tamaño del arsénico con respecto al carbono; el desbalance de cargas se especula puede deberse a una protonación del anión y para compensar dicho desbalance y se incorpora a la calcita realmente como HAsO_4^{2-} . Los mecanismos de complejación superficial propuestos se representan esquemáticamente a continuación:

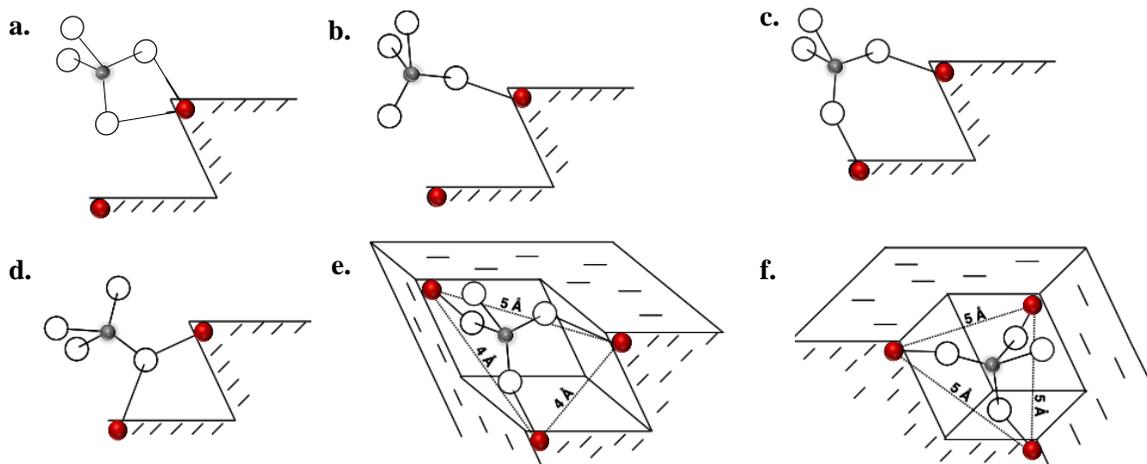


Figura 2-9. Complejos de esfera interna formados entre el arsenato en la superficie de la calcita; a. bidentado compartiendo borde; b. monodentado compartiendo esquina; c. bidentado compartiendo esquina; d. monodentado conectando y compartiendo esquinas; e. tridentado compartiendo esquinas en un pliegue; f. tridentado compartiendo esquinas internas. Las esferas rojas representan los átomos de calcio, las esferas grises los átomos de arsénico y las esferas blancas los de oxígeno. Adaptado de (Alexandratos et al., 2007).

Por otro lado, (Cheng et al., 1999) evaluó la incorporación del anión trigonal AsO_3^{3-} en la estructura de la calcita al reemplazar al CO_3^{2-} . Para lograrlo, expuso una superficie de calcita a una solución de ácido arsenioso asegurando la predominancia de $\text{H}_2\text{AsO}_3^{3-}$, realizando el experimento a un pH de 9.81. Observó una disminución en el pH cercano a la superficie de la calcita, lo que plantea la posibilidad de la deprotonación del $\text{H}_2\text{AsO}_3^{3-}$ de acuerdo con la reacción:



Los protones producidos favorecerían la disolución de la calcita, lo cual explicaría la disminución del pH observado por Cheng, así mismo, un medio más ácido favorece la

disolución de la calcita, produciendo iones carbonato (Figura 2-10), los cuales, precipitarían con los arsenitos mono-protonados.

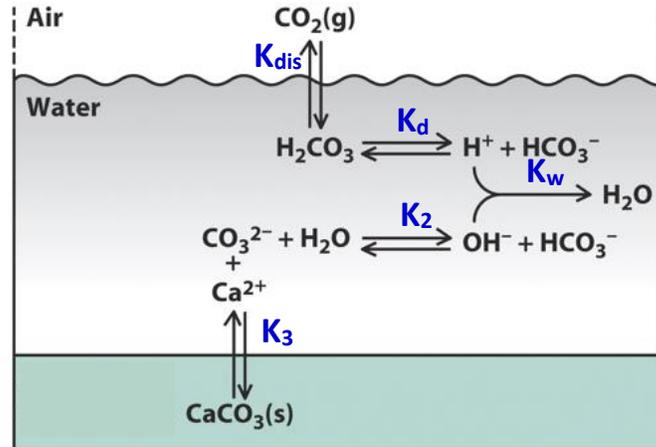


Figura 2-10. Representación esquemática de la secuencia de reacciones en un sistema agua-roca sedimentaria en el que se ven involucrados procesos de disolución de calcita y dióxido de carbono atmosférico. Ilustración adaptada de <http://uiuc.edu/pshapley/GenChem1/L26/3.html>

(Cheng et al., 1999) constató la incorporación del arsenito en la estructura de la calcita con un desplazamiento de 0.46 Å en la dirección $[10\bar{1}4]$ y de 2.85 Å en la dirección $[0001]$, tal como ilustra en la Figura 2-11:

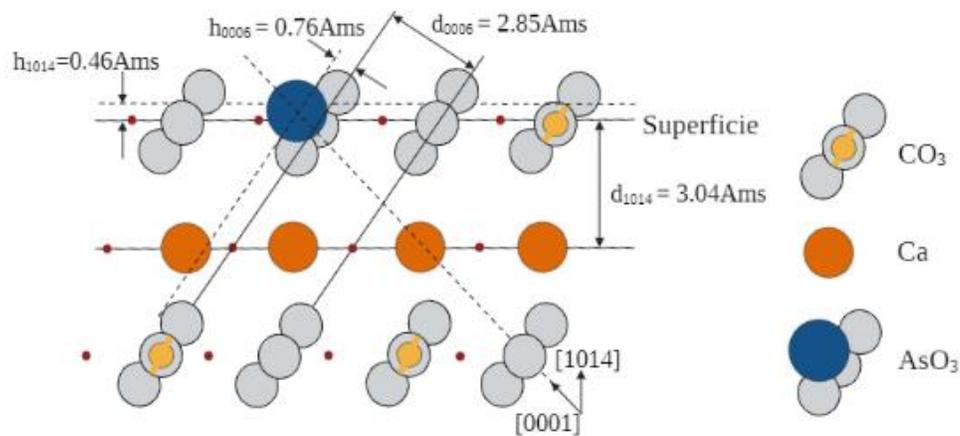


Figura 2-11. Modelo de una sección transversal de calcita que representa la posición atómica un ion arsenito que sustituye a un ion carbonato. Las líneas discontinuas representan el desplazamiento con respecto a los ejes $[10\bar{1}4]$ y $[0001]$ y la intersección de dichas líneas representan la ubicación de los átomos de arsénico. Modificado de (Cheng et al., 1999) y elaborado en BioRender.com.

El ácido acético disuelve el carbonato de calcio en una reacción irreversible dando lugar a la formación de dióxido de carbono, la cual se evidencia en forma de efervescencia

y liberando a su vez el arsénico adsorbido y/o co-precipitado en la estructura del mineral de acuerdo con la siguiente reacción:



En congruencia con la ecuación anterior, es de esperarse que el arsénico que se encuentre en el entramado cristalino sea liberado de los carbonatos, sea liberado por el efecto disolutivo del ácido.

b. Procedimiento experimental

Previo a la extracción, se estimó el volumen mínimo necesario de solución de ácido acético 0.11 M para consumir los carbonatos de las muestras de suelo. Posteriormente, se tomó el residuo sólido de la etapa anterior y se añadieron 50 ml de ácido acético 0.11 M se agitó a temperatura ambiente a 350 rpm por 6 horas a pH~5.0. Al finalizar la agitación, se centrifugó la unidad experimental durante 15 minutos a 3500 rpm, luego de lo cual se separó el sobrenadante líquido y almacenó para posterior análisis en ICP-OES.

2.4.2.2. Fracción de óxidos de hierro poco cristalinos

Los óxidos de hierro se encuentran dispersos en la superficie de la tierra y se les ha asociado específicamente en procesos de atenuación de arsénico. En particular, las propiedades físicas (e.g., área superficial) y químicas (e.g., contenido de agua) de los óxidos de hierro amorfos varían enormemente, pero en general, se trabaja con la ferrihidrita cuyo tamaño de partícula oscila entre 2 y 20 nm, y cuya composición química aún incierta influye en sus propiedades fisicoquímicas y estructura. Es bien sabido que la ferrihidrita es un adsorbente feroz de varios aniones, entre ellos, por supuesto, el arseniato y arsenito; por lo que comprender y controlar la solubilidad de dichos minerales es de especial relevancia en los esfuerzos por limitar la movilización de arsénico y su liberación al medio ambiente.

a. Fundamento teórico

Los óxidos de hierro juegan un papel fundamental en la retención del arsénico (Ling and Zhang, 2014) el cual en forma de ion arseniato se adsorbe fuertemente a la superficie del óxido formando complejos de esfera interna y externa (Goldberg and Johnston, 2001; Manning et al., 1998). Algunos estudios han mostrado que el arseniato puede reemplazar uno o dos grupos OH de la superficie del mineral y formar tres tipos de complejos: monodentados mononucleares, bidentados mono-nucleares y bidentados bi-nucleares (O'Reilly et al., 2001) tal como se muestra en la Figura 2-12.

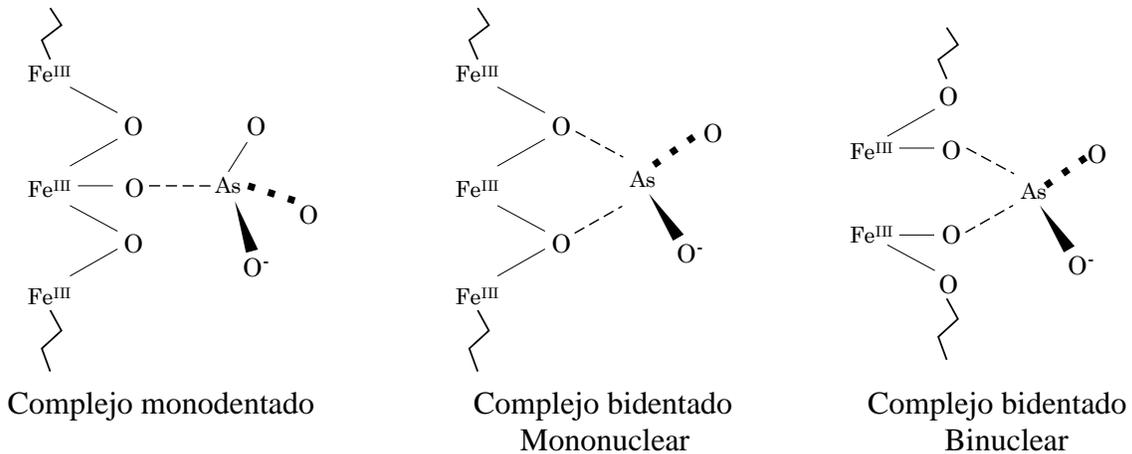


Figura 2-12. Mecanismos de quimi-sorción de esfera interna del arseniato sobre la superficie de un óxido de hierro. Adaptado de O'Reilly et al. (2001).

(Fendorf et al., 1997) observó que, en coberturas superficiales muy bajas, los complejos mono-dentados tienden a formarse preferencialmente y que éstos disminuyen a medida que aumenta la cobertura de arseniato en la superficie, predominando en este caso los complejos bi-nucleares bidentados.

De acuerdo con (Qi and Pichler, 2014), se observa una relación inversa entre el pH y la adsorción de As (V) mientras que, el pH tuvo una influencia menor en la adsorción de As (III), lo que corresponde a su comportamiento de adsorción en condiciones competitivas como las presentes en la solución del suelo de Matehuala. Para liberar el arsénico adsorbido, es necesario romper el complejo superficie-ligando formado durante la adsorción del mismo y esto se logra adicionando un agente reductor potente como el oxalato, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 2-13.

La rápida formación de un complejo de superficie bidentado mono-nuclear con el oxalato mostrada en el paso 4 de la Figura 2-13 determina el desarrollo de los pasos siguientes. La transferencia de carga ligando-metal desde el O^{2-} del oxalato al Fe^{3+} de la estructura mineral ocurre debido a un estado electrónicamente excitado (indicado por un asterisco en la Figura 2-13). El radical oxalato sufre una rápida reacción de descarboxilación produciendo CO_2 y el radical CO_2^* (paso 6), la reacción continúa en la siguiente capa superficial gracias al potente efecto reductor del radical CO_2^* . De acuerdo con este modelo se producen dos Fe^{2+} superficiales y dos CO_2 por cada electrón transferido. El procedimiento experimental de la extracción de óxidos de hierro se describe a continuación.

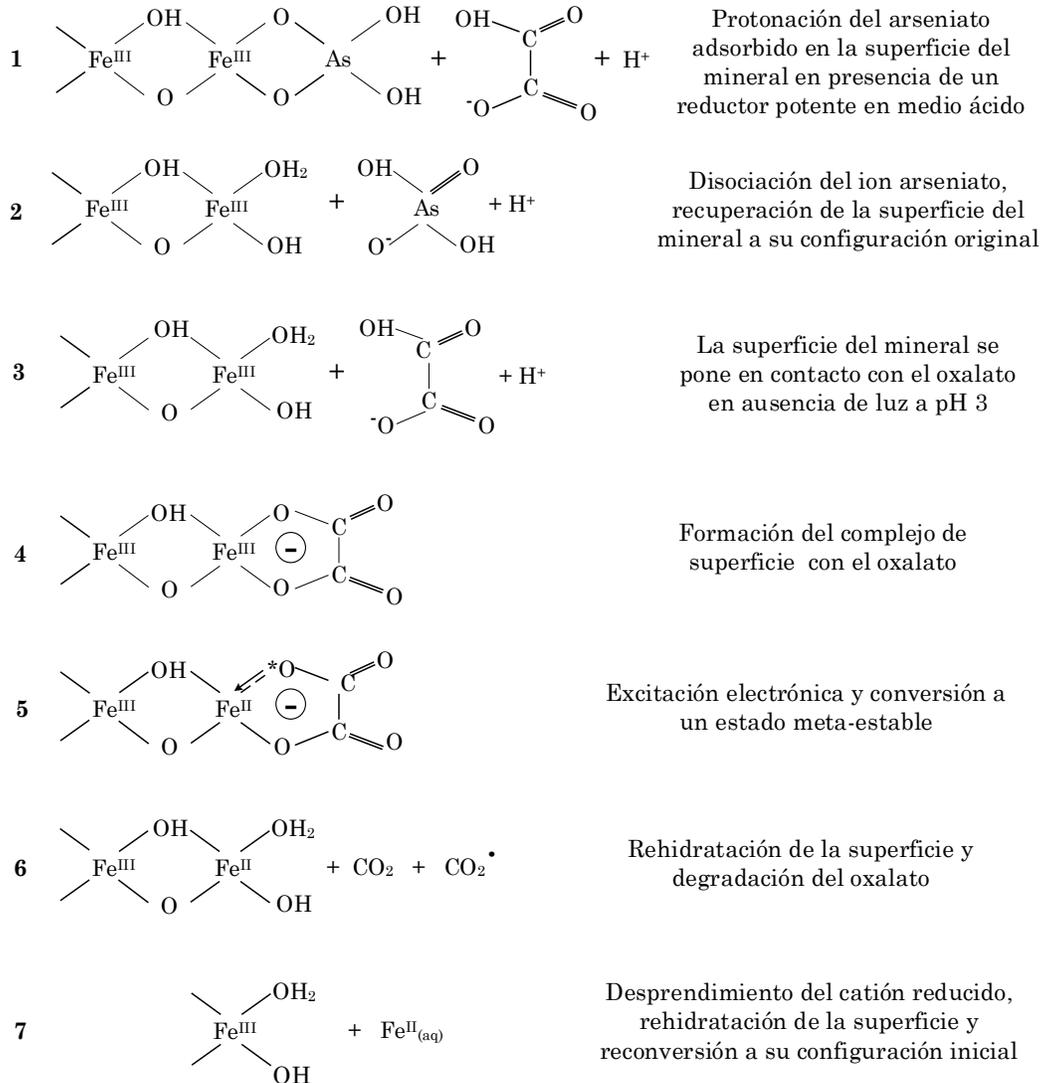


Figura 2-13. Mecanismo de la disolución reductiva de un oxi-hidróxido de hierro a partir de la cual se explica la movilización del arsénico adsorbido en la superficie de un óxido de hierro (Tomado de (Stumm and Morgan, 1995) y adaptado por la autora).

Autores como (Manning et al., 1998) encontró distancias interatómicas entre el arsénico (III) y el hierro de la goetita que sugieren que se forma complejos bidentados binucleares a pH circum-neutrales proceso en el cual el As(III) no se oxida a As(V), por otro lado, (Goldberg and Johnston, 2001) encontraron que el arsenato forma complejos de esfera interna tanto en óxidos de hierro como en óxidos de aluminio, mientras que el arsenito forma tanto complejos de esfera interna como de esfera externa en óxidos de hierro y de esfera externa en óxidos de aluminio pero encontraron que la fuerza iónica no afecta la adsorción del arsenato en los óxidos. Aunque estos resultados se contradicen por ejemplo con (Stollenwerk, 2003) La adsorción de arsénico en óxidos de hierro sirve de referente comparativo con otros minerales como por ejemplo arcillas o aluminio-silicatos en los que se encontró una capacidad mínima de retención de As (III) y una mayor retención de As(V) (Manning and Goldberg, 1997).

b. Procedimiento experimental

Para lograrlo, se tomaron los frascos que contenía el residuo sólido recuperado de la extracción anterior se les retiró la tapa y se forraron con papel aluminio, luego de esto, se adicionaron 40 ml de oxalato de amonio 0.001 M ajustando el pH en 3.0 con ácido oxálico. Se taparon cubriendo nuevamente con papel aluminio, se acomodaron en la bandeja del equipo de agitación y todo el conjunto se cubrió con un plástico negro. Se agitó a temperatura ambiente a 350 rpm por 1 hora. Al finalizar la agitación, se centrifugó cada frasquito empapelado durante 15 minutos a 3500 rpm, luego de lo cual en un cuarto oscuro el sobrenadante líquido se extrajo y almacenó para posterior análisis en ICP-OES.

2.4.2.3. Fracción óxidos de hierro cristalinos

a. Fundamento teórico

Los óxidos de hierro en el suelo ocurren también en estructuras cristalinas, comúnmente goetita, y hematita. En general, se distinguen por tener una muy baja solubilidad, la cual aumenta conforme el átomo aluminio sustituye al hierro y, a medida que disminuye el tamaño de partícula. Dada la capacidad sorbente de los óxidos de hierro, los equilibrios de solubilidad son de gran importancia en la química de suelos los cuales suelen explicarse como disolución reductiva y complejación. Al igual que los óxidos de hierro poco cristalinos, las estructuras cristalinas exhiben tamaños de partícula muy pequeños del orden de 5-150 nm y un área superficial significativa, esta última íntimamente ligada a la velocidad de disolución del mineral en cuestión.

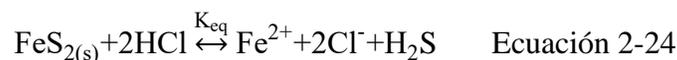
b. Procedimiento experimental

Se tomaron los frascos empapelados de la etapa anterior los cuales contenían el residuo remanente y se les adicionaron 40 ml de una solución de oxalato de amonio 0.001 M ajustando el pH en 3.0-4.0 con ácido oxálico. Se taparon cubriendo nuevamente con papel aluminio, se acomodaron en la bandeja del equipo de agitación y todo el conjunto se cubrió con un plástico negro. Se agitó a temperatura ambiente a 350 rpm por 24 horas. Al finalizar la agitación, se centrifugó cada frasquito empapelado durante 15 minutos a 3500 rpm, luego de lo cual se separó el sobrenadante líquido haciéndolo pasar por un filtro Millipore de 0.45µm montado en una jeringa. El líquido obtenido filtrado se acidificó con 2 gotas de HNO₃ hasta pH ≤ 3.0 y se almacenó para análisis ICP-OES, el residuo sólido se sometió a la extracción con ácido clorhídrico posterior.

2.4.2.4. Fracción sulfuros amorfos

a. Fundamento teórico

La extracción de arsénico co-precipitado con sulfuros de hierro poco cristalinos (pirita amorfa, mackinawita y pirrotita) contempla la acidificación de la muestra con un ácido no-oxidante (en este caso el HCl) seguido del desprendimiento del H₂S fuera de la solución (Huerta-Díaz and Morse, 1992). En el caso de la pirita, la reacción teórica que ocurre durante la disolución del mineral en medio ácido está dada por el siguiente equilibrio:



Los efectos combinados del ácido clorhídrico añadido, la temperatura y la velocidad de agitación en la constante k_{eq} se recogen en la siguiente expresión:

$$K_{eq}(s^{-1}) = (1.095 \times 10^{-6}) \left(\exp^{\frac{3547}{T}} \right) (0.6129[HCl] - 1.062[HCl]^2) \times (0.006595(v))^{0.5} \quad \text{Ecuación 2-25}$$

Donde T = temperatura a la cual se realiza la extracción; [HCl] = concentración de ácido clorhídrico en %; v = Velocidad de agitación en rpm. De acuerdo con lo anterior, la reacción de disolución para la pirita puede optimizarse de acuerdo con las condiciones operacionales de la etapa extractiva.

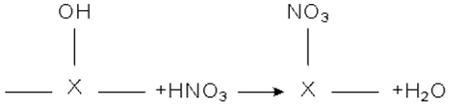
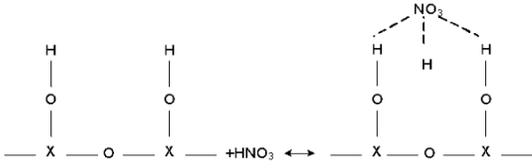
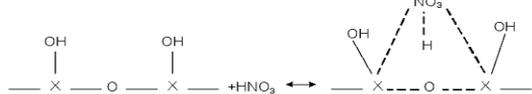
b. Procedimiento experimental

La máxima concentración del $Fe^{2+}_{(aq)}$ en la solución se alcanza a 90 °C cuando el mineral se pone en contacto con HCl al 20% y una velocidad de agitación de 600 rpm. En este caso en particular se utilizó ácido clorhídrico al 30% calentando en baño maría evitando ebullición, hasta alrededor de 85 °C y una agitación constante de 350 rpm. Al finalizar la agitación, se centrifugó cada frasquito durante 15 minutos a 3500 rpm, luego de lo cual se separó el sobrenadante líquido haciéndolo pasar por un filtro millipore de 0.45µm montado en una jeringa. El líquido obtenido filtrado se acidificó con 2 gotas de HNO_3 hasta $pH \leq 3.0$ y se almacenó para análisis ICP-OES, el residuo sólido se sometió a la extracción de la fracción residual.

2.4.2.5. Fracción extraíble con peróxido de hidrógeno y ácido nítrico

a. Fundamento teórico

El mecanismo de reacción durante esta extracción es el de la transposición, en la se toma al grupo silicatos como fase mineral arsenical el cual es disociado liberando el arsénico, la reacción específica no se encuentra en la literatura, no obstante, los mecanismos que describen el fenómeno durante la extracción son comparables a lo que ocurre durante la disolución de silicatos utilizando ácido fluorhídrico reportados por (Iler, 1979), (Dickman and Bray, 1941) y (Samson, 1952) resumidos en la Figura 2-14:

<p>a.</p> 	<p>Los hidroxilos superficiales son reemplazados por un grupo nitrato. Modificado de Iler (1979)</p>
<p>b.</p> 	<p>Lo hidrógenos del grupo hidroxilo forman puentes con el grupo nitrato. Modificado de Dickman and Bray (1941)</p>
<p>c.</p> 	<p>Quimi-sorción nucleofílica directamente al átomo metálico. Modificado de Samson (1952)</p>

CAPÍTULO 2: Metodología

Figura 2-14. Mecanismos de reacción de superficie entre celdas que contienen grupos funcionales hidroxilos y ácidos fuertes. X representa un átomo de silicio o de aluminio.

La velocidad de reacción que ejerce un ácido fuerte concentrado en contacto con una superficie que exhibe grupos hidroxilos es elevada, en la primera reacción en la que el anión nitrato reemplaza al grupo hidroxilo en la celda funcional, ha sido reportada como la más rápida de las 3, por lo que es de esperarse una remoción efectiva de la fracción silicatada utilizando un ataque ácido.

b. Procedimiento experimental

El residuo sólido obtenido de la extracción anterior se puso en contacto con 10 ml de una solución 1:1 HNO₃:H₂O a 95 °C controlando la ebullición por medio de agitación lenta para evitar salpicaduras y pérdida de muestra; luego se añadió HNO₃ al 99% paulatinamente dosificado 1 ml cada vez y tantas veces como fueron necesarias hasta que no se observó el desprendimiento de vapores desde la muestra. Luego de esto, manteniendo el calentamiento y usando un gotero graduado en ml, se añadió poco a poco H₂O₂ al 30% hasta completar 10 ml. Los frascos con cada tratamiento se dejaron enfriar a temperatura ambiente, después de esto, se adicionó agua desionizada hasta completar un volumen de 100 ml. Se extrajo el sobrenadante para posterior análisis en ICP-OES. En la Tabla 2-3 se resumen los pasos del procedimiento, las fracciones extraídas, los extractantes utilizados, las condiciones ambientales y el tiempo de contacto.

Tabla 2-3. Procedimiento de extracción secuencial realizado para este estudio.

No	Paso / Etapa	Referencia	Extractante	Condiciones ambientales	Tiempo de extracción
1	Arsénico soluble (extraíble con agua)	(Caraballo et al., 2009; Salazar Amador, 2017)	100 ml × 5 lavados de agua des-ionizada	Temperatura ambiente	30 min
2	Arsénico co-precipitado con carbonatos	(Mseddi et al., 2010; Quevauviller et al., 1993; Ure et al., 1993; Welch et al., 1988).	50 ml de ácido acético 0.11 M	Temperatura ambiente, pH~5.0	6 h
3	Arsénico adsorbido en óxidos de hierro amorfos	(Schwertmann, 1991; Schwertmann et al., 1982; Stumm et al., 1985; Tamm, 1934)	40 ml de oxalato de amonio 0.001 M, pH ajustado con ácido oxálico	Temperatura ambiente, pH=3.0, agitación en ausencia de luz	1 h
4	Arsénico adsorbido en óxidos de hierro cristalinos		40 ml de oxalato de amonio 0.001 M, pH ajustado con ácido oxálico	Temperatura ambiente, pH=3.0, agitación en ausencia de luz	24 h
5	Arsénico co-precipitado con sulfuros amorfos (pirita, mackinawita and pirrotita)	(Cornwell and Morse, 1987; Huerta-Diaz and Morse, 1992; Ingraham et al., 1972)	25 ml de HCl 1 N	90°C evitando ebullición, pH no controlado	45 min
6	Fracción recalitrante: orpimente y minerales de arsénico residuales	(EPA, 1992)	Etapa I: 10 ml de 1:1 H ₂ O:HNO ₃ Etapa II: Adiciones de 5 ml de HNO ₃ hasta ausencia de vapores Etapa III: adiciones de H ₂ O ₂ al 30% hasta máximo 10 ml	95°C evitando ebullición, pH no controlado	Variable

Las soluciones extractoras utilizadas en los experimentos se prepararon con reactivos grado analítico y agua desionizada con una conductividad de 1.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$; la información técnica de cada uno, las cantidades y las concentraciones de las soluciones obtenidas se muestran en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4. Productos químicos utilizados y composición obtenida de las soluciones utilizadas en las extracciones secuenciales.

Nombre de la solución	Reactivo utilizado	Marca	Concentración %	Peso (g)	Volumen de la solución (ml)	Concentración obtenida
Ácido clorhídrico	HCl	Fermont	36.7	74.4891	1000	1.01 N
Oxalato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Karal	99-101	0.2505	2000	0.001 M
Ácido oxálico	HOOC-COOH	Karal	99.5-102.5	4.5066	250	0.2 M
Ácido acético	CH_3COOH	Fermont	99.8	6.8185	1000	0.113 M
Ácido nítrico	HNO_3	Fermont	99			^a
Peróxido de hidrogeno	H_2O_2	Fermont	30%			^a

^a utilizado en la concentración original.

Como nota adicional, el material de vidrio utilizado durante el protocolo se remojó en Extran® al 10% durante 6 horas y luego se lavó en una solución de ácido clorhídrico HCl al 10% durante 30 minutos luego de lo cual se enjuagó con agua destilada. Las cantidades de cada reactivo se pesaron en una Balanza analítica marca Sartorius modelo M-power con una exactitud de ± 0.0001 g. Se incluyó un material de referencia Montana I soil NIST® SRM® 2710a en cada lote de muestras para validar por medio del porcentaje de recuperación la efectividad de la extracción.

El protocolo experimental diseñado para la extracción de arsénico de un suelo yesífero y con contenido de carbonatos constituyó un desafío dado el manejo de las condiciones operacionales y el riesgo de disolución prematura de los carbonatos; por lo que éste se considera un aporte significativo para futuras investigaciones en suelos de esta naturaleza. Adicionalmente, hasta donde se tiene conocimiento, no existen en la bibliografía protocolos de extracción secuencial química exclusivos para suelos evaporíticos como el de Matehuala.

2.4.3. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico soluble

a. Equilibrios de solubilidad de arseniatos

Se calcularon los equilibrios de solubilidad de los arseniatos termodinámicamente probables a las condiciones de realización del experimento (Tabla 2-1). Se utilizó el código geoquímico Phreeqc 3.6.2, y la base de datos As_wateq4f_Nadia.dat. Para el modelo, la solución se representó por la palabra clave SOLUTION y se ejecutó abarcando un rango de pH entre 1 y 14 unidades a 20°C. En el apéndice A-1 se muestra el texto de entrada para PHREEQC.

Una vez obtenidas las actividades de los iones, se graficó un diagrama bidimensional de relación de actividad, en el que los ejes se designaron en función de las actividades de los iones en solución, de acuerdo con la expresión:

$$\left[pH + \frac{1}{n} pL^{n-} \right] \text{ y } \left[pH - \frac{1}{m} pM^{m+} \right] \quad \text{Ecuación 2-26}$$

Donde pM^{m+} y pL^{n-} son los valores logarítmicos negativos de las actividades de los metales y ligandos; respectivamente, por lo cual se obtiene una recta que cumple con la siguiente expresión:

$$\left[pH - \frac{1}{2} pM^{2+} \right] = m \left[pH + \frac{1}{2} HAsO_4^{2-} \right] + b \quad \text{Ecuación 2-27}$$

y,

$$\left[pH - \frac{1}{2} pM^{2+} \right] = m \left[pH + \frac{1}{3} AsO_4^{3-} \right] + b \quad \text{Ecuación 2-28}$$

Donde $y = pH - \frac{1}{2} pM^{2+}$ y varía con respecto a $x = pH + \frac{1}{2} HAsO_4^{2-}$ ó con respecto a $x = pH + \frac{1}{3} AsO_4^{3-}$; dependiendo de la reacción, siendo $M = Ca^{2+}$ o Mg^{2+} y m el valor de la pendiente de la línea recta. Se obtuvo una línea recta que representó el equilibrio de disolución de cada arseniato a distintos valores de pH.

b. Equilibrio sólido-líquido de especies arsenicales en el suelo

Se realizaron simulaciones hidrogeoquímicas llevando al equilibrio la solución obtenida de la fracción soluble y los arseniatos contemplados en los equilibrios de solubilidad. Las composiciones elementales acuosas de la solución simulada se obtuvieron por ICP-OES. No se consideraron factores cinéticos o la formación de fases metaestables, así que se predijo el estado de equilibrio final de cada sistema basándose únicamente en la composición de entrada. Las constantes de formación de especies sólidas y acuosas relevantes para los sistemas simulados se mantuvieron tal como reposan en la versión actualizada de wateq4f.

Adicionalmente se tuvieron en cuenta los siguientes supuestos:

1. El arsénico soluble se extrae por completo.
2. El equilibrio de disolución (ecuaciones en Tabla 2-1) es forzado hacia la derecha.
3. Las actividades de los minerales son iguales a 1, lo cual implica pureza y un arreglo cristalino.
4. La actividad del agua producida en cada reacción de equilibrio de disolución es igual a 1.
5. Las condiciones del experimento están dadas a 20°C y 0.101 MPa
6. Se tomaron la calcita, yeso y cuarzo como principales componentes del suelo.
7. En la fase acuosa se incluyeron los iones relevantes en las reacciones contempladas a saber: el arsénico, el calcio, magnesio, potasio, sodio y azufre.
8. Con el fin de simular el desplazamiento de las reacciones de disolución (Tabla 2-1) se ordenó al código que los moles de los arseniatos se encontraban forzosamente en la fase acuosa fijando un $SI=0$.
9. Se insertaron los moles de Yeso extraídos en cada lavado.

Para el modelo, se crearon archivos de entrada (Apéndice A-2) en los que se especificó la base de datos utilizada y las condiciones del sistema a simular. El sobrenadante (extracto) se representó por SOLUTION y se llevó al equilibrio con los minerales insertados utilizando EQUILIBRIUM_PHASES a un pH de 8.0 y una temperatura de 20°C. Luego de esto, las actividades de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y HAsO_4^{2-} se compararon con los equilibrios de solubilidad de los arseniatos a las condiciones simuladas en un diagrama bidimensional de relación de actividad.

2.4.4. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico en sulfuros amorfos

Como aporte adicional a este trabajo de investigación, se simuló la especiación de arsénico en la fracción residual del suelo. En el apéndice A-3 se muestra el archivo de entrada para PhreePlot4 en el cual se especifica la base de datos utilizada y las condiciones del sistema, se incluyeron los elementos detectados en este caso particular como fueron cobre, manganeso y magnesio. Se tomaron las composiciones de los extractos líquidos obtenidos de cada horizonte y se representaron por SOLUTION_SPREAD y se llevaron al equilibrio con minerales probables de hierro, azufre, arsénico, calcio, cobre, manganeso y magnesio. Los puntos representan hipotéticamente los extractos obtenidos de la fracción de sulfuros a las condiciones del suelo y se ubicaron los puntos que representan cada extracto obtenido a las condiciones de pH del suelo.

2.5. Limitaciones de las técnicas empleadas

Aunque se realizaron pruebas aplicando técnicas de diferente índole y las mediciones se realizaron por triplicado, haciendo un análisis exhaustivo de la confiabilidad de los resultados, los estudios no están exentos de los errores asociados con la manipulación del equipo utilizado, la reproducibilidad de los procedimientos y la calibración de los equipos de medida.

Esto pudo ocurrir en los distintos resultados obtenidos de arsénico en suelo por XRF e ICP-OES. A pesar de ello, el comportamiento de los elementos en el perfil de suelo se mostró consistente entre una técnica y otra. Para verificar la efectividad del método analítico, se comparó la concentración de cobre obtenida experimentalmente en el suelo de referencia Montana I soil NIST® SRM® 2710a con la concentración reportada por el proveedor y se encontró que todos los valores obtenidos se encuentran dentro del rango aceptable con un 92% de recuperación.

Tabla 2-5. Cobre extraído del suelo de referencia Montana I soil NIST® SRM® 2710^a. Datos entregados por el proveedor y resultados obtenidos en este estudio.

Elemento	Rango (% peso)		Mediana (mg/kg)	% Recuperación	Referencia
	Lim. Inf	Lim. Sup.			
Cobre	2400 2447.040	3400 3328.942	2700 2710.770	92 100.4	NIST Este estudio

⁴ PhreePlot es un programa para hacer gráficos geoquímicos y ajustar modelos geoquímicos a observaciones con PHREEQC. Para mayor información visitar <https://phreeplot.org/>.

Además de lo anterior, la utilización de métodos estandarizados, un riguroso protocolo de muestreo de suelo y experiencia desarrollada y mejorada a través de la práctica en distintos laboratorios generan confianza en la minimización de los errores experimentales.

Cabe mencionar que la recolección de las muestras, la ejecución de los experimentos llevados a cabo en laboratorio y la interpretación de todos los resultados obtenidos estuvieron a cargo de la autora. Sin embargo, la manipulación de equipos como el ICP, el difractor de rayos X, el analizador de carbono y el microscopio electrónico de barrido estuvieron a cargo de personal especializado del IPICYT.

La integración de varias técnicas que miden la misma propiedad bien sea física o química, es una manera de garantizar mayor certeza en la información arrojada en cada una, teniendo en cuenta que análisis tan potentes como SEM-EDS entregan información puntual que no puede extrapolarse a un conjunto tan heterogéneo como el suelo, por lo tanto, es conveniente utilizar los estudios complementarios que analizan las muestras a granel y contrastar resultados obtenidos por las distintas técnicas.

Pese a la confiabilidad de métodos como difracción de rayos X, variables como el número de fases, la composición y el origen de la muestra, el grado de variación en el orden estructural y la naturaleza de las muestras alterarán el resultado. Por ejemplo, los filosilicatos presentan orientación preferencial al ser humedecidos, lo que hace su cuantificación una tarea difícil (Brindley and Brown, 1980). En general, un mineral presente en mínima proporción con respecto al total de la muestra puede ser enmascarado con la presencia de otras fases predominantes como cuarzo y feldespatos.

Con las dificultades intrínsecas del método, es muy probable que el número de fases existentes en el suelo sea muy superior al estimado por este método, entre otras cosas, por la ausencia de fichas cristalográficas para asignar a la totalidad de las estructuras cristalinas analizadas; sin embargo, los resultados obtenidos brindaron un marco de referencia decisivo para establecer relaciones entre la mineralogía y otras propiedades físicas y químicas del suelo.

3. RESULTADOS

3.1. Horizontes del perfil del suelo

El perfil de suelo alcanzó una profundidad de 220 cm desde la superficie hasta la zona saturada y mostró 4 horizontes (Figura 3-1).

El horizonte más superficial (A) correspondió a un suelo estructurado distribuido con formación de terrones, débil, con una estabilidad baja a moderada, una abundancia de poros de 23 unidades/dm² y tamaños que variaron entre 0.5 y 3 mm, de forma irregular y distribución homogénea, con escasa materia orgánica y presencia de material vegetal, un espesor de 50 cm (desde la superficie hasta 50 cm de profundidad) y un color en húmedo de 7.5YR 4/2, según la escala (USDA, 2013).

El segundo horizonte (AB) correspondió a un suelo estructurado distribuido con formación de terrones, débil, una abundancia de poros de 11 unidades/dm² y tamaños que variaron entre 1 y 2 mm de forma más redondeada y distribución homogénea con acumulación de sulfato de calcio en forma de nódulos blancos de tamaño variable entre 1 y 3 mm forma redondeada y duros al tacto, con un espesor de 50 cm (entre 50 y 100 cm de profundidad) y un color en húmedo de 2.5Y-6/2. El horizonte AB presentó un espesor de 50 cm (entre 50 y 100 cm de profundidad), representa una transición entre el horizonte A y el horizonte B.

El tercer horizonte (B1) correspondió a un suelo con agregación natural, angular en bloques que al romperse dejan al descubierto masas grisáceas de carbonato de calcio, con una estabilidad muy baja, cementación débil, abundancia de poros de 9-11 unidades/dm², tamaño aproximado de 1 mm, forma redondeada y distribución homogénea, exhibió un espesor de 60 cm (entre los 100 y los 160 cm de profundidad) un color en húmedo de 7.5YR6/4.

El cuarto horizonte (B2), suprayacente a la zona saturada, se encontró entre los 160 y 220 cm de profundidad, mostró características similares al horizonte B1, con un grado mayor de compactación y visiblemente más húmedo que los demás. Este horizonte mostró un color en húmedo de 7.5YR6/6. Cabe mencionar que el horizonte B2 se observó alterado por procesos de capilaridad que arrastran sales desde la zona saturada hacia la superficie.

La zona saturada se encontró a partir de 220 cm de profundidad con un color en húmedo de 7.5YR-4/2, un alto grado de consolidación y porosidad de 21.14%.

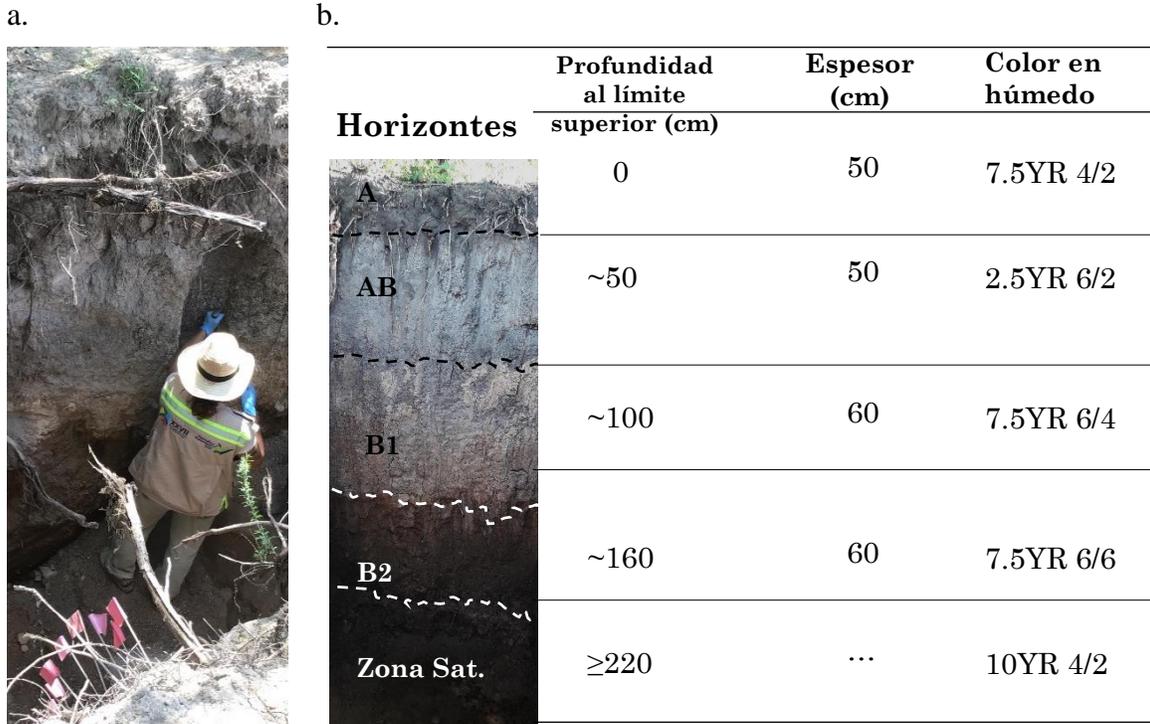


Figura 3-1. a) Perfil y b) horizontes del suelo.

La Figura 3-2 muestra las acumulaciones de yeso que fueron observadas a lo largo del perfil del suelo. Dichas acumulaciones de yeso ocurren a lo largo del perfil del suelo bien sea como rellenos, revestimientos, nódulos y cristales y crecimientos entre partículas. De acuerdo con (Poch et al., 2018), las diferencias en la características dependen de la distancia con el nivel freático. En este estudio, en los horizontes más superficiales se observaron predominantemente los microcristales de yeso, mientras que, en los horizontes más profundos suprayacentes al acuífero, se observó el yeso de grano grueso. La mayor acumulación de nódulos de yeso se observó a los 70 cm de profundidad, indicando que, en el perfil de suelo, la solución del suelo se satura de yeso y da lugar a la precipitación de éste.

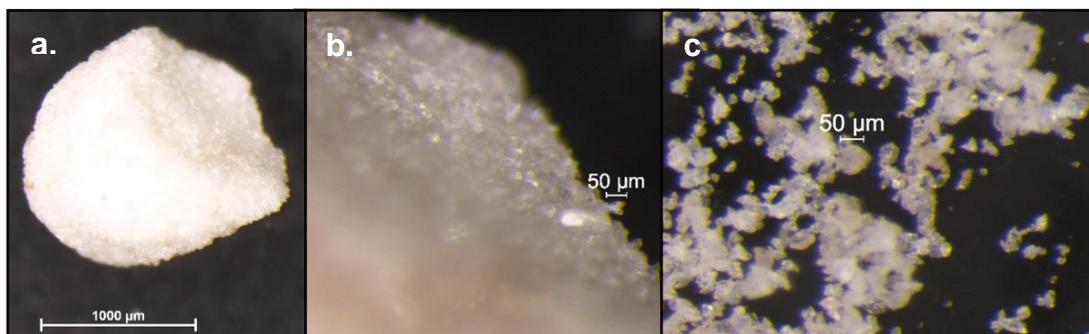


Figura 3-2. Nódulos de yeso recolectados a 70 cm de profundidad. Imágenes microscópicas obtenidas con un Microscopio Nikon SMZ. a). X100, b). X500, c). x1000.

La Figura 3-3 muestra las concreciones y masas blancas o grisáceas observadas en el horizonte B2. Dichas concreciones presentaron formas irregulares, fueron frágiles al tacto y se encontraban inmersas en la matriz del suelo. También, fueron reactivas a la prueba de

CAPÍTULO 3: Resultados

ácido clorhídrico, por lo que se asumió que dichas concreciones estaban conformadas de carbonatos. Al igual que el yeso, el carbonato de calcio ocurre en los suelos como partículas o como recubrimientos cementantes sobre o entre partículas (Poch et al., 2018; Violante et al., 2010).

Adicionalmente, en ambientes semiáridos, la precipitación de carbonatos ocurre debido a un bajo aporte de contenido de CO₂, derivado a su vez de un bajo contenido de materia orgánica del suelo y a la evapotranspiración del agua, inducida por las altas temperaturas ambientales (Kraimer et al., 2005; Pal et al., 2000). Dichas condiciones y fenómenos explican la presencia de las concreciones de carbonatos encontradas en el perfil de suelo en estudio.

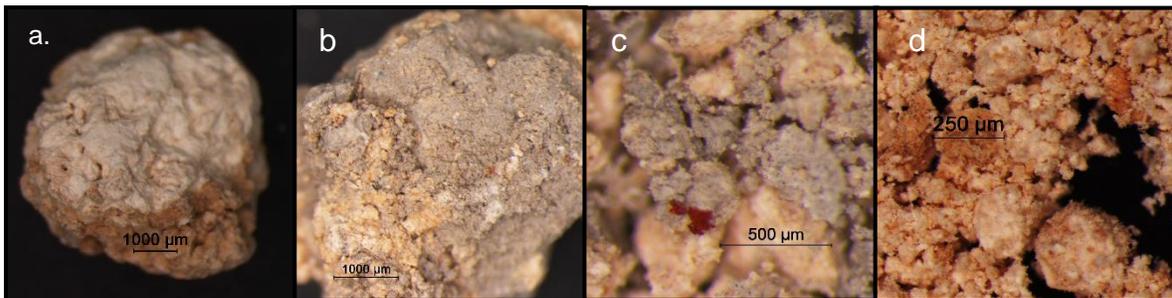


Figura 3-3. Concreciones encontradas en el perfil de suelo conformando gránulos independientes (a y b) o dispersas en la matriz del suelo (c y d).

3.2. Propiedades físicas del perfil del suelo

3.2.1. Humedad

La humedad del suelo varió entre 0.5 y 50% y mostró un comportamiento consistente con el de suelos sin irrigación, en los que la radiación solar evapora el agua de la superficie del perfil de suelo, y con la curva de retención de agua (Hlaváčiková and Novák, 2019). lo reportado en la literatura. En los 30 cm más superficiales aumentó entre 5 y 11% para entonces disminuir hasta 0.5 y nuevamente aumentar hasta 50% a 120 cm de profundidad y mantenerse saturado hasta la máxima profundidad medida. (Figura 3-4). Según los resultados obtenidos, en el perfil en estudio, la humedad del suelo podría variar en función de al menos tres procesos; la evaporación del agua en las capas más superficiales dibuja una curva en la que la humedad aumenta a medida que el suelo se hace más profundo y por ende hay menor contacto con la radiación solar. En una zona intermedia entre 40 y 120 cm, el contenido de humedad está asociado a la humedad no disponible y a procesos de formación del suelo y; a partir de 120 cm, la humedad observada corresponde a agua subterránea que asciende por efecto capilar. En la Figura 3-4 se representa esquemáticamente la humedad medida en campo con respecto a la profundidad (cm) del perfil del suelo.

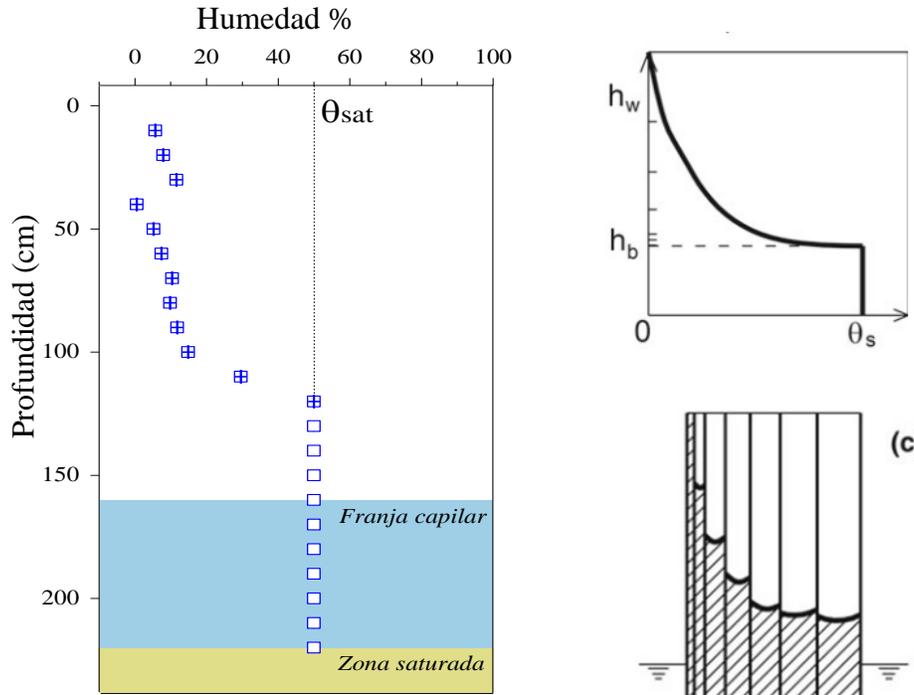


Figura 3-4. a) Curva de retención de humedad del perfil de suelo obtenida a partir de mediciones en campo. b) estimación de la variación de los tamaños de poro de acuerdo con la curva de retención de humedad (Hlaváčiková and Novák, 2019).

De acuerdo con la curva de retención de la humedad, se espera que en la franja capilar los poros tengan un mayor diámetro que en horizontes menos profundos; sin embargo, la franja capilar es menos porosa que los demás horizontes, esto sugiere un mayor grado de empaquetamiento, a su vez, partículas con mayor diámetro. Esto incide directamente en la altura de la franja capilar, por lo que la humedad observada es consistente con un subsuelo tipo limo-arenoso.

3.2.2. Textura

El suelo presentó una textura compuesta predominantemente por limos y arenas (50-58% y 28-42% respectivamente), con una baja proporción de arcillas (17.4-1.4%) (Tabla 3-1). En general el suelo se puede clasificar en la clase textural franco-limosa.

Tabla 3-1. Distribución textural de los horizontes del perfil de suelo.

Horizonte	Textura (%)		
	Arcilla	Limo	Arena
A	1.4	58.1	40.5
AB	5.4	52.1	42.5
B1	17.4	54.1	28.5
B2	11.4	50.1	38.5

De acuerdo con los resultados, el horizonte B1 está compuesto por sedimentos de grano más fino exhibiendo mayor compactación que el horizonte B2, en el que hay un mayor porcentaje de arenas. Aunque la porosidad del horizonte B1 puede ser mayor que la porosidad del horizonte B2, el primero se caracterizaría por una menor permeabilidad, transmitiendo menor flujo de agua en todas las direcciones, lo que limitaría el paso del agua proveniente del horizonte B2; sin embargo, se observó humedad hasta 120 cm de profundidad lo cual sugeriría que la franja capilar podría extenderse por encima del horizonte B2 abarcando parte del horizonte B1.

3.2.3. Densidad aparente o densidad de bulto

La densidad aparente del suelo aumentó con la profundidad del suelo, desde $1.53 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ hasta $2.03 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (Tabla 3-2). La densidad aparente depende del tipo de minerales que componen el suelo y del grado de empaquetamiento y compactación de sus partículas (Al-Shammary et al., 2018; Lobsey and Viscarra Rossel, 2016). Por lo general, los horizontes superficiales del suelo exhiben partículas de mayor tamaño y mal clasificadas, mientras que en los horizontes más profundos exhiben partículas de menor tamaño y con un mejor empaquetamiento; por lo anterior, los horizontes superficiales del suelo exhiben densidades aparentes menores, mientras que los horizontes más profundos, densidades aparentes mayores. El grado de empaquetamiento depende también del tipo de minerales que conforman la fase sólida. Como bien se sabe los minerales secundarios exhiben tamaños de partículas del orden de las arcillas por lo que pueden ordenarse mejor dando lugar a menor espacio inter-partícula, mientras que los minerales primarios poseen tamaños de partícula del orden de los limos, los cuales podrían dejar lugar a mayor cantidad de espacios vacíos (Essington, 2004; Van Alfen, 2014). En el perfil en estudio, la formación de yeso y carbonatos a lo largo del perfil del suelo podría contribuir al incremento de la densidad aparente del suelo.

3.2.4. Densidad de partícula o densidad real

La densidad real del suelo o densidad de las partículas varió desde 2.45 ± 0.05 hasta $2.60 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ (Tabla 3-2). Teniendo en cuenta que algunos autores reportan que la densidad real promedio del suelo varía entre 2.55 y 2.70 g/cm^3 (Randy A. Dahlgren et al., 2008) o entre 2.50 y 2.80 g/cm^3 (Danielson and Sutherland, 1986), el suelo en estudio es ligeramente poco denso. Lo anterior muy probablemente derivado de su textura franco-limosa y de la presencia de terrones con tamaños del orden de gravas, formados por aglomerados de partículas más pequeñas (Figura 3-5), en donde los carbonatos y otros minerales secundarios, como los óxidos de hierro, podrían estar sirviendo de agentes cementantes. Dichos minerales podrían a su vez servir de sumideros de metales y metaloides, como el arsénico (Violante et al., 2003).

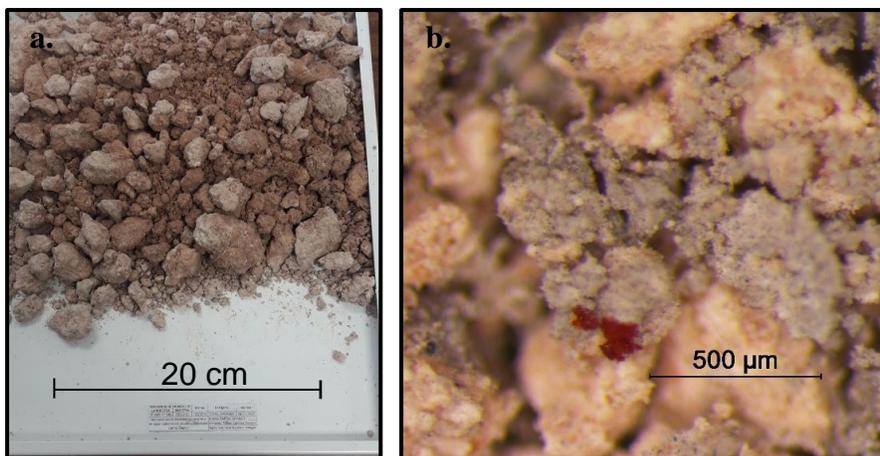


Figura 3-5. a. Terrones observados en el perfil de suelo con tamaños del orden gravas, b) formados por aglomeraciones de partículas más pequeñas. Muestra extraída a 200-210 cm de profundidad.

3.2.5. Porosidad

La porosidad del suelo disminuyó conforme la profundidad, pasando de $40\% \pm 0.3$ en el horizonte A, hasta $19\% \pm 4.8$ en el horizonte B2 (Tabla 3-2). Al ser la porosidad una función de la densidad aparente y de la densidad real, los horizontes del suelo muestran un mayor grado de compactación a medida que la densidad aparente aumenta.

La zona saturada tuvo una porosidad de 21.14% y una permeabilidad Klinkenberg de 0.2315 m/d. En lo que a corrientes subterráneas se refiere, existen categorías que determinan las posibilidades de aprovechamiento de los reservorios, los cuales pueden variar entre los que cuentan con mayor potencial hídrico y cuyo material por lo general es de grano grueso con permeabilidades de hasta 10^4 m/día; hasta los de casi nulo potencial compuestos por materiales de granos mucho más finos con permeabilidades de tan solo 10^{-6} m/día (Custodio Gimena and Llamas, 1983). Esta clasificación es sumamente útil en el ámbito de la hidrogeología puesto que es un referente de las posibilidades de aprovechamiento de un recurso hídrico. De acuerdo con la clasificación de (Custodio Gimena and Llamas, 1983), nos encontramos ante un acuífero pobre desde el punto de vista hidrogeológico compuesto por arenas finas o por una mezcla de limos.

Tabla 3-2. Densidades y porosidad calculada de los horizontes del perfil de suelo.

Horizonte	Características del empaquetamiento		
	Densidad aparente g/cm^3	Densidad real g/cm^3	Porosidad calculada %
A	1.53 ± 0.01	2.55 ± 0.03	40 ± 0.3
AB	1.64 ± 0.02	2.45 ± 0.05	33 ± 0.6
B1	1.95 ± 0.02	2.60 ± 0.05	25 ± 1.0
B2	2.03 ± 0.01	2.51 ± 0.09	19 ± 4.8

*La porosidad de la zona saturada se determinó por medio de un porosímetro en el laboratorio de petrografía y petrofísica del IPICYT.

El horizonte B2 tuvo una porosidad de 19% mientras que el horizonte B1 de 25%. Esta diferencia en porosidad, determinada por la distribución de tamaños de partícula y el tamaño de los poros, podría determinar el alcance del ascenso capilar en el perfil de suelo y, por ende, la altura de la franja capilar. De acuerdo con los modelos propuestos, en un suelo franco-limoso, la altura de la franja capilar puede llegar a ser de hasta 3.4 m (Shen et al., 2013) lo cual sugiere que en el suelo de estudio, el contenido de arena, repercute proporcionando mayor porosidad y por ende, reduciendo el espesor de dicha franja capilar.

3.3. Propiedades químicas del suelo

3.2.1. pH

El pH del suelo varió entre 7.6 y 7.9 (Figura 3-6), exhibiendo los menores valores en el horizonte AB y los mayores en el B1. El contenido de carbonatos y yeso podría determinar el pH del suelo; un $\text{pH} \leq 8.5$ es usual en suelos con carbonatos de origen no-pedogénico (Pal et al., 2000) mientras que en suelos calcáreos-yesíferos en equilibrio con CO_2 , el pH depende de la solubilidad simultánea de la calcita y del yeso (FAO, 1990). Aunque la descomposición de la materia orgánica altera el pH del suelo (Burle et al., 1997), ésta ejercería un efecto despreciable en el suelo de estudio, dado que, en este suelo en particular, se evidenció escasa materia orgánica.

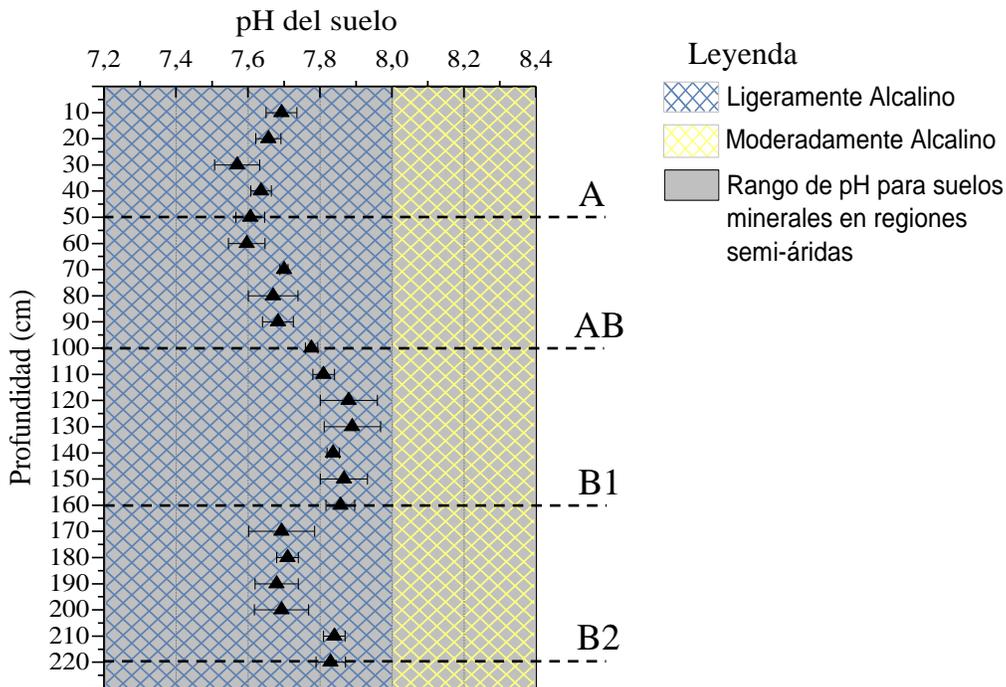


Figura 3-6. pH del suelo con respecto a la profundidad, medido en muestras recolectadas desde la superficie hasta la zona saturada a lo largo del perfil.

3.2.2. Concentraciones elementales del perfil de suelo

Las concentraciones promedio de carbono, calcio, azufre, hierro, potasio, estroncio, titanio, escandio, manganeso, arsénico, zinc, cobre, plomo, y cromo obtenidas por XRF para todo el perfil de suelo, se muestran en la Figura 3-7. Los resultados obtenidos en este estudio se compararon con las concentraciones promedios de elementos traza en suelos semi-áridos (Abbaslou et al., 2014) con elementos mayoritarios (Essington, 2004) y con las concentraciones máximas de arsénico, plomo y cromo permitidas en suelos agrícolas en México (NOM 147 2004, 2007), también se incluyeron los rangos de fondo para arsénico, zinc, cobre y plomo reportados para el área de estudio (Chiprés, 2008).

Se encontró que al carbono encabezando por orden de abundancia, seguido por calcio y azufre. En comparación con los valores reportados en la literatura, el estroncio se ubicó en un valor superior, mientras que el hierro y el potasio lo hicieron por debajo del valor de referencia. En cuanto a los elementos traza, el arsénico, el zinc, el cobre y el plomo superaron las concentraciones reportadas de cada uno para suelos áridos.

La concentración del carbono inorgánico se encuentra principalmente en forma de carbonato formando masas y concreciones (Figura 3-3. Concreciones encontradas en el perfil de suelo conformando gránulos independientes (a y b) o dispersas en la matriz del suelo (c y d). Figura 3-3) que evidencian procesos de disolución-precipitación cíclicos, o, en forma de partículas provenientes probablemente de la erosión mecánica de las calizas de la Sierra de Catorce.

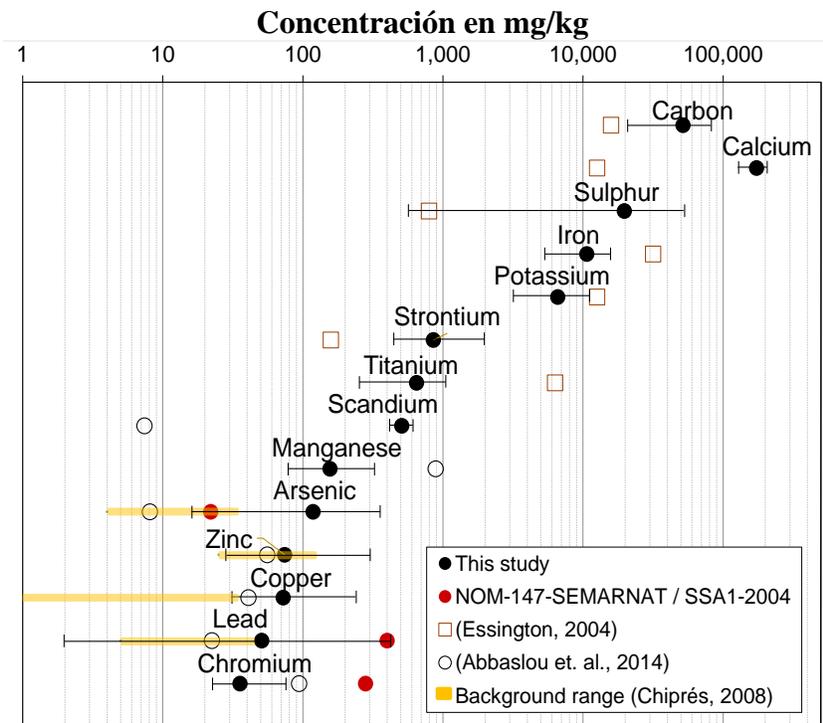


Figura 3-7. Concentraciones promedio totales de elementos mayoritarios, minoritarios y traza, presentes en el perfil de suelo.

CAPÍTULO 3: Resultados

En cuanto al azufre, es usual encontrarlo en elevadas concentraciones en suelos semiáridos formados a partir de la disolución del yeso parental, en este caso, el azufre total puede ser mayor al de suelos de climas más húmedos, en los que el aporte de azufre proviene básicamente de la materia orgánica (Itanna, 2005).

En tanto, la ocurrencia del estroncio se explica en la movilización de carbonato de estroncio o (SrCO_3), mineral muy soluble que se disocia en Sr^{+2} y CO_3^{-2} para depositarse como sulfato de estroncio o celestita (SrSO_4) (Kabata-Pendias and Pendias, 2000).

En la Figura 3-8 se muestra la variación de la concentración de los elementos de interés especial en este estudio cada 10 cm de profundidad a lo largo del perfil del suelo. Interesantemente, las concentraciones de hierro ($10654.617 \pm 3319.442 \text{ mg/kg}$) y arsénico ($\pm 116.834 \text{ mg/kg}$), que mostraron valores menores y mayores, respectivamente, a los valores promedio encontrados en suelos, resaltando una naturaleza que se podría considerar relativamente empobrecida en hierro y un ambiente que, comparado con la normatividad mexicana (SEMARNAT, 2004), resulta contaminado con arsénico (Figura 3-8). Lo anterior podría sugerir preliminarmente un bajo contenido de oxi-hidróxidos de hierro y, por ende, una capacidad limitada de adsorción de arsénico por dichos minerales.

En cuanto a los elementos predominantes carbono y calcio, provendrían tanto de la erosión del entorno geológico como de procesos de disolución-precipitación, estos últimos evidenciados en acumulaciones del tipo masas y concreciones. Las concentraciones más bajas de carbono se observaron en los horizontes AB y B2 (28100 ± 7797.640 y $19300 \pm 15859.037 \text{ mg/kg}$ respectivamente), justamente en donde se registraron los valores más bajos de pH, lo que sugiere que el contenido de carbonato controlaría el pH del suelo.

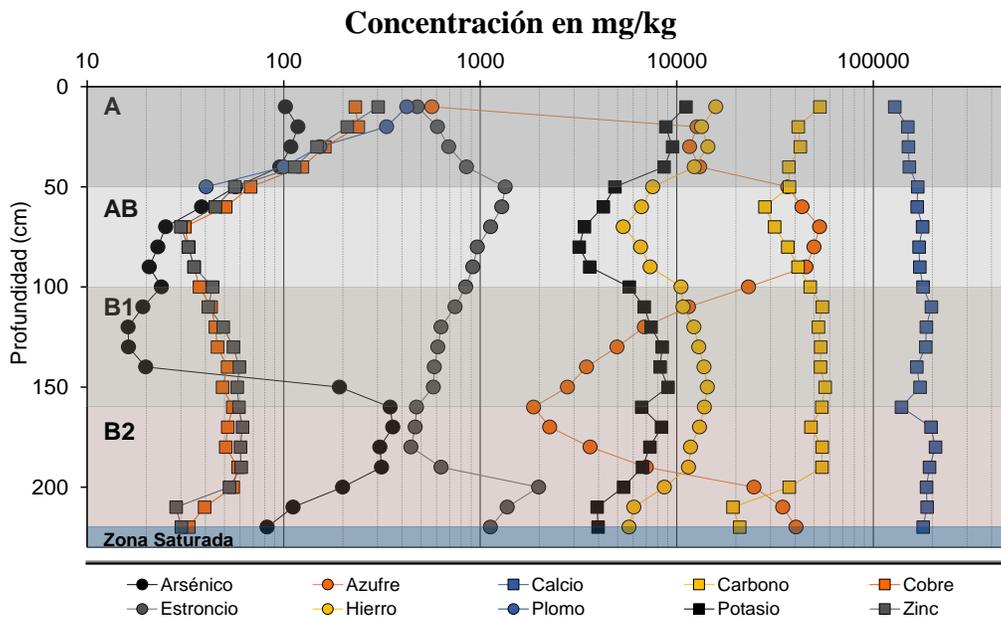


Figura 3-8. Concentraciones elementales a lo largo del perfil de suelo. Se muestran esquemáticamente los horizontes con respecto a la profundidad en cm.

El potasio y el hierro podrían derivar de las fases minerales que sufren transformaciones o intemperismo a través de los ciclos de erosión y transporte del material rocoso y, por lo tanto, es de esperarse que estos elementos conformen minerales secundarios del tipo silicatos y oxi-hidróxidos de hierro.

Se observa un enriquecimiento con zinc, cobre y plomo de las capas más superficiales del suelo, muy probablemente derivado del transporte eólico (Razo et al., 2004) del material particulado desprendido por residuos circundantes; este fenómeno es común en lugares con tradición minero-metalúrgica, en cuyo suelo las concentraciones de metales pesados igualmente es elevada (Adamo and Zampella, 2008; Razo et al., 2004).

Mientras que las concentraciones de arsénico en los horizontes AB y B1 son comparables con los valores de fondo reportados para el área de estudio (Chiprés, 2008), en la franja capilar, las concentraciones son inusualmente altas. A 170 cm de profundidad, se observa un valor máximo de 359.268 mg/kg, en donde también se registran los menores valores de pH. Hasta el momento, el arsénico en la franja capilar se explica como una entrada desde el acuífero somero contaminado. La altura de la elevación capilar está inversamente relacionada con el diámetro de poro efectivo, que a su vez se rige por el tamaño de grano y la distribución del tamaño de grano.

3.2.3. Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el objetivo de establecer correlaciones entre cada pareja posible de elementos si las hubiere, y, sugerir procesos de ocurrencia más probables. Las correlaciones ordenadas de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo se muestran en la Tabla 3-3 y los valores en cada celda corresponden al coeficiente de correlación de Pearson y representan que tan fuerte es la relación en cada pareja establecida.

Tabla 3-3. Matriz de correlación obtenida a partir del cálculo de coeficientes de correlación de Pearson entre parejas de concentraciones elementales a lo largo del perfil del suelo.

	Co	Sr	Pb	C	As	Zn	Cu	Fe	Mn	Sc	Ca	K	S
Co	1.000	-0.701	0.426	0.842	0.028	0.506	0.494	0.804	-0.433	-0.695	-0.471	0.698	-0.681
Sr	-0.701	1.000	-0.465	-0.711	-0.470	-0.559	-0.486	-0.867	0.190	0.667	0.252	-0.805	0.854
Pb	0.426	-0.465	1.000	0.752	-0.012	0.984	0.964	0.613	0.312	-0.807	-0.846	0.685	-0.463
C	0.842	-0.711	0.752	1.000	0.218	0.826	0.763	0.858	-0.228	-0.877	-0.661	0.847	-0.733
As	0.028	-0.470	-0.012	0.218	1.000	0.048	0.026	0.313	-0.451	-0.107	0.436	0.328	-0.457
Zn	0.506	-0.559	0.984	0.826	0.048	1.000	0.954	0.720	0.256	-0.868	-0.852	0.787	-0.581
Cu	0.494	-0.486	0.964	0.763	0.026	0.954	1.000	0.685	0.247	-0.834	-0.835	0.749	-0.526
Fe	0.804	-0.867	0.613	0.858	0.313	0.720	0.685	1.000	-0.220	-0.813	-0.528	0.979	-0.952
Mn	-0.433	0.190	0.312	-0.228	-0.451	0.256	0.247	-0.220	1.000	-0.104	-0.437	-0.116	0.331
Sc	-0.695	0.667	-0.807	-0.877	-0.107	-0.868	-0.834	-0.813	-0.104	1.000	0.749	-0.813	0.617
Ca	-0.471	0.252	-0.846	-0.661	0.436	-0.852	-0.835	-0.528	-0.437	0.749	1.000	-0.590	0.325
K	0.698	-0.805	0.685	0.847	0.328	0.787	0.749	0.979	-0.116	-0.813	-0.590	1.000	-0.941
S	-0.681	0.854	-0.463	-0.733	-0.457	-0.581	-0.526	-0.952	0.331	0.617	0.325	-0.941	1.000

De la matriz de correlación se destaca: (1) el arsénico no presenta una buena correlación con ninguno de los elementos analizados, (2) la alta correlación (lineal) entre el

C-Zn-Co-Fe; (3) la alta correlación (lineal) entre el S-Sr, y (4) la baja correlación (lineal) entre Ca-As.

Con el fin de reducir la dimensionalidad del conjunto de datos sin perder información, se realizó un Análisis de Componentes Principales. Así, las 13 concentraciones elementales se transformaron en ocho nuevas variables incorreladas entre sí, mismas que se fueron construyendo según el orden de importancia según la variabilidad que recogen de las muestras.

En la Tabla 3-4 se muestran los ocho componentes principales obtenidos y los eigenvalores de cada uno, así como el porcentaje de la varianza que explica cada CP y el porcentaje acumulado. A partir del cuarto componente principal los eigenvalores se aproximan a cero, para y por ende pueden ignorarse de ahí en adelante.

Tabla 3-4. Eigenvalores de la matriz de correlación

CP	Eigen valores	Porcentaje de la varianza	Acumulado
1	8.2444	63.42%	63.42%
2	2.6658	20.51%	83.92%
3	0.9764	7.51%	91.44%
4	0.5315	4.09%	95.52%
5	0.2999	2.31%	97.83%
6	0.1561	1.20%	99.03%
7	0.0834	0.64%	99.67%
8	0.0425	0.33%	100.00%

Para observar el punto de inflexión de la curva Eigenvalores vs. Componentes principales, se graficaron en un plano xy las ocho parejas mostradas en las dos primeras columnas de la Tabla 3-4 y se obtuvo la Figura 3-9.

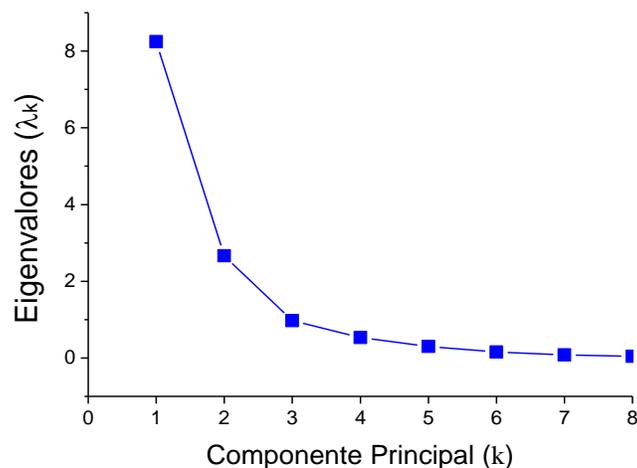


Figura 3-9. Eigenvalores (λ_k) como una función de los Componentes principales (k).

CAPÍTULO 3: Resultados

La curva $\lambda_k = f(k)$ (Figura 3-9) cambia de convexa a cóncava en el tercer CP, punto a partir del cual los eigenvalores se hacen ≤ 1 . Por lo que, el 91.44% de la varianza total del sistema es explicada por el primer componente en un 63.42%, por el segundo componente en un 20.51% y por el tercero en un 7.51%, respectivamente.

De acuerdo a lo anterior, cada CP se expresa como la suma de las variables originales multiplicadas por un coeficiente o factor el cual denota el peso que éstas tienen sobre cada CP (Tabla 3-5). En el CP1 potasio (K) seguido del carbono (C), hierro (Fe) y en menor medida el zinc (Zn), cobre (Cu) y plomo (Pb) aportan los mayores coeficientes; mientras que fueron el manganeso (Mn), plomo (Pb), estroncio (Sr) y azufre (S) para el CP2. Por último, se observa que el arsénico aporta en mayor proporción al CP3 con respecto a las demás variables.

Tabla 3-5. Coeficientes aportados por cada elemento a los componentes principales 1, 2 y 3.

Coeficientes			
Elemento	CP1	CP2	CP3
Co	0.2676	-0.1715	-0.5516
Sr	-0.2740	0.2566	-0.1305
Pb	0.2924	0.2693	0.1782
C	0.3268	-0.0578	-0.1645
As	0.0685	-0.4397	0.6206
Zn	0.3163	0.2113	0.1597
Cu	0.3034	0.2267	0.1428
Fe	0.3259	-0.1693	-0.0397
Mn	-0.0119	0.5107	0.3691
Sc	-0.3209	-0.0889	0.0131
Ca	-0.2547	-0.3903	0.1960
K	0.3291	-0.1101	0.0859
S	-0.2858	0.2788	-0.0713

En la Figura 3-10a se muestra el gráfico de dispersión para los tres componentes principales, los coeficientes para cada elemento analizado y para las muestras de suelo que aportan mayor variabilidad al sistema. Así pues, los componentes principales se expresan matemáticamente de acuerdo con los coeficientes mostrados en la Tabla 3-5 y gráficamente con el diagrama 3D de la Figura 3-10.

Del análisis de componentes principales podemos concluir que las variables se agrupan en tres grandes grupos:

a) Componente 1: la asociación de las variables K-C-Fe y Zn-Cu-Pb están relacionadas con minerales secundarios formados a partir de intemperismo químico y físico de minerales del marco rocoso local recogiendo la variabilidad generada en el origen sedimentario. Por su parte, los metales observados que muestran una muy buena correlación entre sí, sugieren transporte y depósito de partículas provenientes del entorno cercano.

CAPÍTULO 3: Resultados

b) Componente 2: la asociación Sr-S refuerza la hipótesis del aporte al suelo por disolución del depósito yesífero dando lugar a la formación de minerales secundarios tales como la celestita; u otros sulfatos como la anglesita ($PbSO_4$) y la barita ($BaSO_4$).

La diferencia entre los dos primeros componentes marcó una distinción fundamental en la significancia de cada uno, remarcando que en el CP2 se encontraron elementos con un origen del basamento evaporítico, mientras que el CP1 recogió la variabilidad generada en el origen sedimentario.

c) Componente 3: la no-correlación del arsénico con los demás elementos sugeriría que el metaloide experimenta procesos adicionales a los anteriormente mencionados. Este interesante hallazgo apoyaría la hipótesis de que el arsénico ingresa al sistema suelo también por capilaridad, y una vez allí es retenido por mecanismos que lo retienen en la fase sólida del suelo.

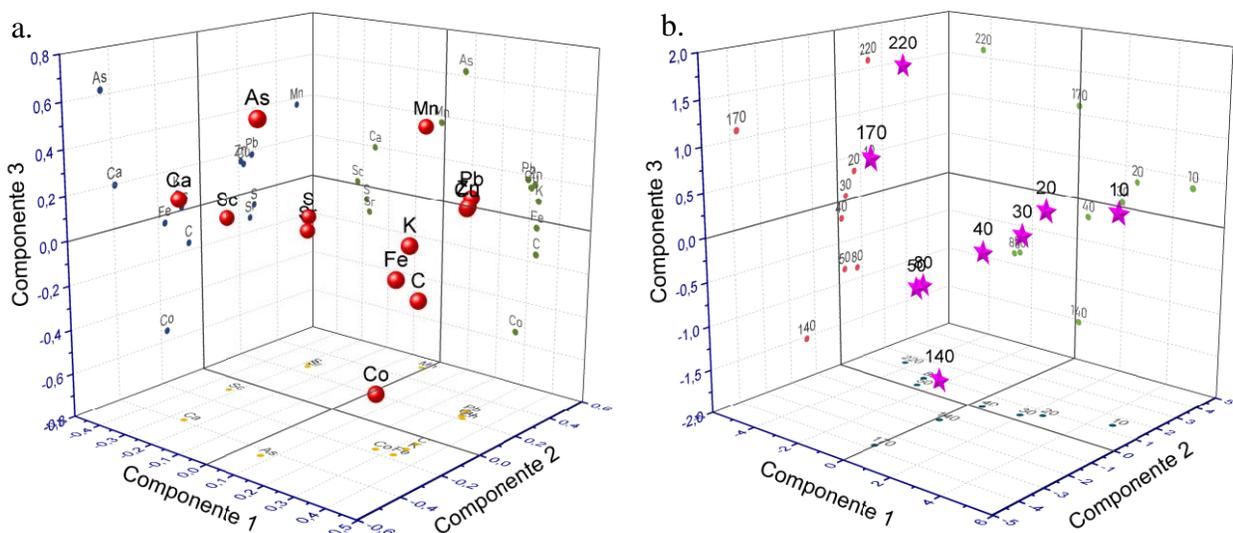


Figura 3-10. Diagrama que ilustra los tres componentes principales en un plano 3D. La escala para el CP1 se ubica en el eje x, para el CP2 en el eje y y para el CP3 en el eje z. A). Coeficientes aportados por cada elemento a los componentes principales 1, 2 y 3. B). Puntajes calculados según el aporte a la variabilidad del sistema.

Hasta ahora se ha logrado un mejor entendimiento de las relaciones geoquímicas entre elementos encontrados en el perfil del suelo, su ocurrencia en cada horizonte y probable geogénesis; adicional a esto, se afinó el análisis agrupando las variables por propiedades en común. Para tal efecto, se utilizó la herramienta de agrupamiento jerárquico tipo clúster.

Así, cada muestra se trató como vector y se agrupó obteniendo el dendrograma mostrado en la Figura 3-11. Los números en la abscisa indican la profundidad en cm a la cual se extrajo la muestra y los grupos indican que las muestras agrupadas comparten propiedades en común, por lo que se espera muestren rasgos asociados a la composición elemental.

CAPÍTULO 3: Resultados

Se agruparon las muestras recolectadas entre 10 y 40 cm de profundidad y a 160 cm (rojo), muestras recolectadas desde 50 hasta 90 cm de profundidad y las muestras a 210 y 220 cm (amarillo), y recolectadas entre 100 y 200 cm de profundidad (verde); excepto por la muestra 160 incluida en el primer grupo.

El grupo rojo coincide con el horizonte A en donde el plomo, cobre y zinc exhibieron las mayores concentraciones, indicando la porción de suelo más impactada. La muestra 160 en donde se observó el valor de concentración máxima para el potasio, azufre, calcio, escandio y titanio coincidió también con la transición entre los horizontes B1 y B2 indicando un cambio no solo en las propiedades físicas sino como lo sugieren estos resultados, en la composición química del suelo.

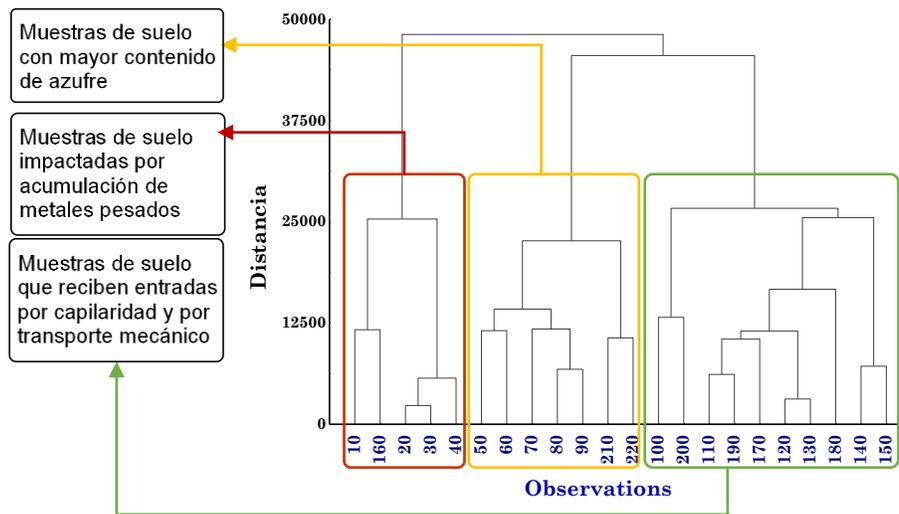


Figura 3-11. Dendrograma obtenido para las muestras de suelo.

El grupo amarillo coincide con el horizonte AB e incluye las muestras 210 y 220 cm. Como propiedad en común, estas muestras tuvieron las mayores concentraciones de azufre, por ende, se esperaría también una mayor proporción de sulfatos, lo cual estaría asociado con los nódulos de yeso observados en dicho horizonte y cristales de yeso en las muestras 210 y 220 cm (Figura 3-12).

El grupo verde coincide con los horizontes B1 y B2 (excepto por las muestras a 210 y 220). De acuerdo con lo discutido, en el horizonte B2 se registraron las mayores concentraciones de arsénico, calcio, estroncio, y azufre, a diferencia del horizonte B1 en donde se observaron las menores concentraciones de estroncio, arsénico y azufre; por lo que en estas muestras ocurre la transición entre el aporte sedimentario y el evaporítico.

Hasta el momento, los grupos obtenidos en el análisis jerárquico exhiben asociaciones geoquímicas particulares consistentes con el entorno geológico local y las actividades antrópicas que impactan la composición del suelo. El comportamiento del arsénico a lo largo del perfil del suelo sugiere tres procesos: transporte mecánico, origen natural y capilaridad.

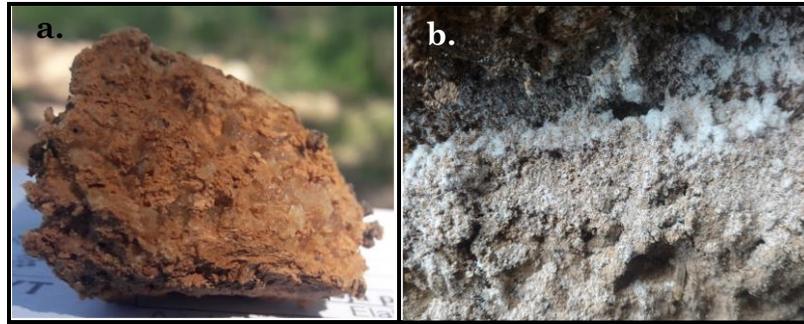
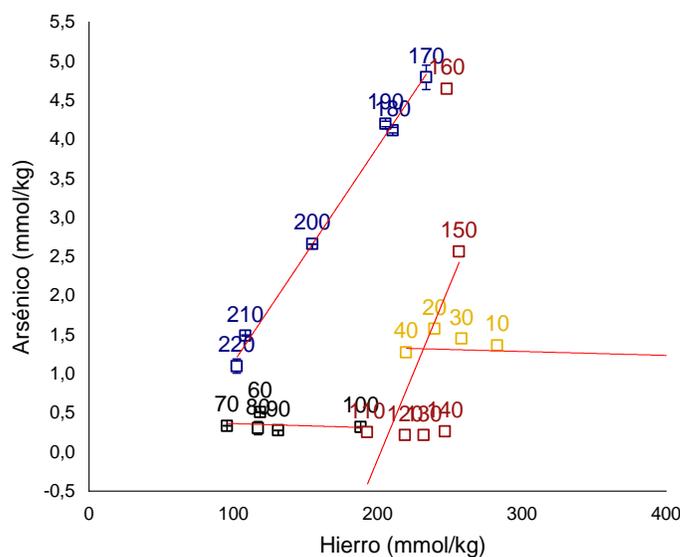


Figura 3-12. A) Bloque extraído de la zona saturada. Se observan los cristales de yeso más transparentes y un material cementante compuesto de calcita, ortoclases y otras facies minerales indetectables por XRD. B) Cristales de yeso efloreciendo a una profundidad de 60 cm en la superficie expuesta de la calcita.

Dada la afinidad entre el arsénico y el hierro, se exploraron las correlaciones específicamente para estos dos elementos en cada horizonte de suelo (Figura 3-13). De las regresiones lineales obtenidas, se observa un buen ajuste en el horizonte A y en el horizonte B2 mientras que no hubo correlación en los horizontes AB y B1. En el horizonte B2, tanto la concentración de arsénico como la de hierro aumentan a medida que las muestras se alejan del nivel freático, esto puede deberse a la reducción simultanea de sulfatos y hierro para formar fases sulfurosas de hierro (Kirk et al., 2010; Maguffin and Jin, 2018; O’Day et al., 2004). Mientras que, en el horizonte A, la concentración de arsénico varió levemente en comparación con el hierro, ambos, se concentraron hacia la superficie; en donde la mayor aireación supondría la ocurrencia de fases minerales de hierro de mayor grado de intemperización o que hayan sufrido varios ciclos erosivos. Si bien se observó una buena correlación entre el hierro y el arsénico en el horizonte B2, se examinará a detalle puesto que podría tratarse de algo fortuito.



A	10-50 cm
Intersección	1.4397 ± 0.0708
Pendiente	$-5.016E-4 \pm 7.753E-5$
Pearson's r	-0.9659
R-Square (COD)	0.9331
AB	60-100 cm
Intersección	0.4209 ± 0.2009
Pendiente	$-5.5027E-4 \pm 0.001$
Pearson's r	-0.20708
R-Square (COD)	0.04288
B1	110-160 cm
Intersección	-9.01074 ± 7.6031
Pendiente	0.0446 ± 0.0326
Pearson's r	0.56514
R-Square (COD)	0.31938
B2	170-220 cm
Intersección	-1.6097 ± 0.1607
Pendiente	$0.0276 \pm 9.095E-4$
Pearson's r	0.99783
R-Square (COD)	0.99567

Figura 3-13. Comparación de las concentraciones molares en mmol/kg de hierro y arsénico hierro para cada horizonte.

De acuerdo con (Paktunc et al., 2003; Villalobos et al., 2010), en general, una relación molar de Fe/As, que varía entre 1 y 1.5 indica que el arsénico se encuentra presente como arseniato de hierro, como escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), arsenosiderita [$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], farmacosiderita [$\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$] y yukonita [$\text{Ca}_7\text{Fe}_{11}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{10} \cdot 24,3\text{H}_2\text{O}$]; mientras que una relación $\text{Fe/As} \gg 1.5$, indicaría encontrar el arsénico sorbido en óxidos de hierro. Dichas relaciones rigen para otras fases de hierro, como por ejemplo escorodita amorfa, cuya proporción molar $\text{Fe/As} = 1:1$ (Langmiur et al., 2006; Majzlan, 2011). Las concentraciones molares totales mostradas en la Figura 3-13 arrojan proporciones molares Fe/As muy superiores a 1.5 para cada una de las muestras, sugiriendo, preliminarmente, la adsorción de arsénico en fases de hierro.

Los resultados de esta sección mostraron las posibles asociaciones geoquímicas entre las parejas de los elementos más representativos del entorno geológico local, además, revelaron una interesante correlación entre el hierro y el arsénico en el horizonte más contaminado, B2. Con el fin de identificar los procesos hidrológicos y geoquímicos responsables de la atenuación del arsénico en el acuífero somero de Matehuala, se profundizó en la caracterización de la mineralogía del medio sorbente por medio de un análisis de difracción de Rayos X.

3.2.4. Mineralogía del suelo

Se obtuvieron cinco difractogramas en los que resaltan los picos principales de yeso ($2\theta = 11.94, 20.57, 29.37$), calcita ($2\theta = 21.00, 26.95, 36.82, 39.73$), muscovita ($2\theta = 8.93, 23.76, 25.58, 35.13$) y cuarzo ($2\theta = 20.83, 26.78, 50.26$); encontradas en la base de datos ICDD. Se observaron similitudes entre algunas reflexiones características de los minerales identificados, por ejemplo, en $2\theta = 26.52$ para calcita y muscovita. Los difractogramas ordenados siguiendo la posición de cada horizonte se muestran en la Figura 3-14.

Aunque no se detectaron fases de hierro, es probable el desarrollo de algunas fases amorfas tales como schwertmanita y ferrihidrita, pudiesen haber sido ocultadas por picos más intensos de minerales más cristalinos como goethita o, que existiesen en concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica. En resumen, en cuanto a la mineralogía del suelo en estudio, la fracción cristalina consta de calcita, yeso y tectosilicatos como el cuarzo y en menores proporciones ortocolasa, mismos que, al ser intemperizados, darían lugar a minerales secundarios indetectables por XRD debido a una menor ocurrencia y morfología anhdral.

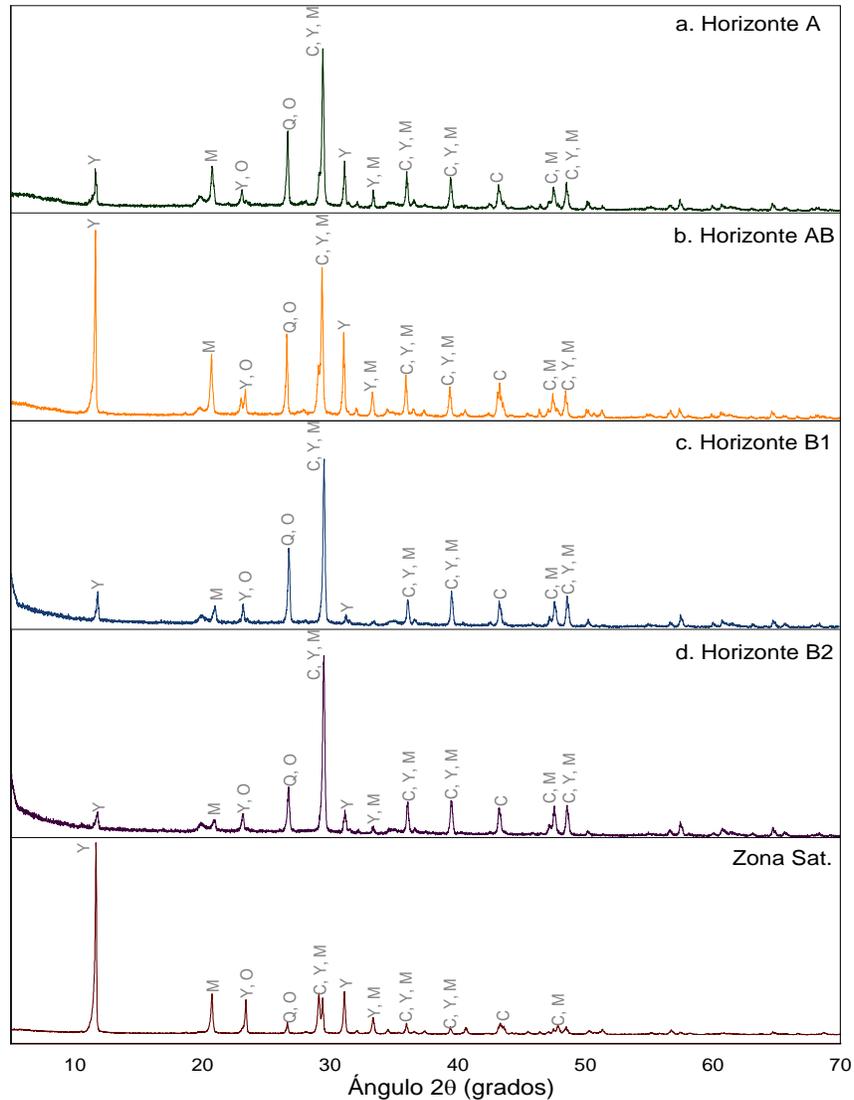


Figura 3-14. Difractogramas de Rayos X de los horizontes del suelo y la zona saturada. C= calcita; M= muscovita; O= ortoclasa; Q= Quarzo y Y= yeso.

Análisis semi-cuantitativo de la mineralogía del suelo

El análisis semi-cuantitativo por refinamiento Rietveld se logró tras la modelación de la línea base y la comparación con las fichas de la ICDD correspondientes a las fases identificadas en los horizontes de suelo. Se obtuvo a partir del cálculo del área bajo la curva de cada pico. Los picos más relevantes, los resultados obtenidos de la integración del área bajo la curva y la proporción relativa en peso para cada mineral identificado se muestran en la Tabla 3-6.

La calcita predominó en los horizontes A, B1 y B2, mientras que en el horizonte AB y en la zona saturada, predominó el yeso. Se observaron proporciones menores de ortoclasa y muscovita en los horizontes A, AB y B2 y un pico menor en $2\theta = 32.07$ en el horizonte

CAPÍTULO 3: Resultados

AB el cual no coincidió con ninguna de las tarjetas mencionadas; sin embargo, dada la posición 2θ y la mineralogía local, este pico sería explicado por sulfatos de metales más pesados como: celestita (SrSO_4), anglesita (PbSO_4) o barita (BaSO_4) las cuales muestran picos en $2\theta = 32.8200$, $2\theta = 32.430$ y $2\theta = 32.880$, respectivamente (Antao, 2012).

La calcita en el suelo provino de la erosión de las calizas ubicadas al oeste del valle de Matehuala, por lo tanto, los carbonatos presentes tendrían un origen no-pedogénico luego de lo cual habría experimentado posteriores ciclos de disolución-precipitación lo cual modificaría la textura y pH del suelo; esto explicaría que, en los horizontes con mayor contenido de calcita, la textura es más fina y el pH es ligeramente mayor.

Tabla 3-6. Análisis semi-cuantitativo de las proporciones relativas de los minerales en los horizontes de suelo por el método RIR.

Nombre	Formula química	DB número de tarjeta	A		AB		B1		B2		Zona Saturada	
			Sum_Area	Peso (%)	Sum_Area	Peso (%)	Sum_Area	Peso (%)	Sum_Area	Peso (%)	Sum_Area	Peso (%)
Yeso	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	01-076-8730	307.6924	17.32	1130.2301	36.00	100.4157	13.04	144.2713	14.32	2948.9849	62.30
Cuarzo	SiO_2	00-046-1045	512.9240	28.87	870.8531	27.74	184.3529	23.95	94.5720	9.39	499.4403	10.55
Calcita	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	01-086-2339	910.4840	51.25	898.7774	28.63	484.7768	62.99	708.9220	70.40	1086.5193	22.95
Ortoclasa	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	01-080-0743	45.4083	2.55	222.8755	7.10			59.1372	5.87		
Sin definir					16.3477	0.52					198.3738	4.19

El yeso en el suelo puede provenir principalmente de ciclos de disolución-precipitación del depósito consolidado encontrado a 2.2 m de profundidad que sirve de material parental. La abundancia de yeso en el área de estudio confiere características kársticas a la topografía de la zona en donde se evidencian hundimientos y dolinas formadas por disolución del yeso (Grande López, 1967).

Al igual que la calcita, la ortoclasa y el cuarzo y silicatos provendrían gracias al intemperismo físico y químico del marco rocoso local caracterizado por rocas siliciclásticas inter-estratificadas con calizas del Cretácico (Cuellar-Cárdenas et al., 2012). Es posible que areniscas fueran depositadas por acarreo de agua o acarreo eólico en la cuenca y que el movimiento epirogénico diera por resultado el transporte de material proveniente de la erosión de las rocas. Así, la formación de una cuenca cerrada favoreció la acumulación de materiales, en donde se originó la desintegración mecánica de las mismas y la presencia de estos minerales.

3.2.5. Morfología de las partículas del suelo

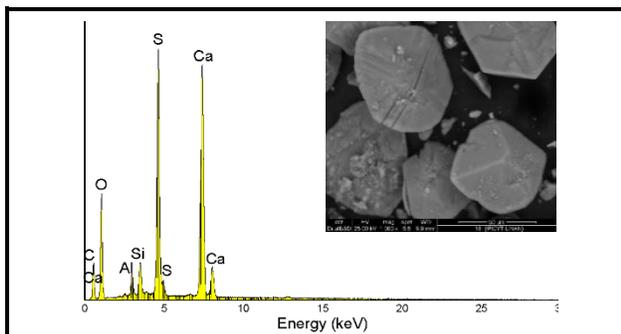
El análisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) complementó las técnicas de XRF y XRD. A partir de estos resultados se confirmó mediante la visualización de imágenes de mayor resolución, la composición elemental de partículas recurrentes en las muestras y otras de carácter cementante. También se identificaron alteraciones en la morfología de los cristales debido a la erosión física y química. Algunos minerales accesorios fueron visibles debido al contraste emitido durante el análisis gracias a que contienen átomos más grandes, éstos son dispersores de electrones mucho más fuertes en comparación con los átomos más ligeros, por lo tanto, crearon una señal más alta o más brillante (Figura 3-15).

CAPÍTULO 3: Resultados

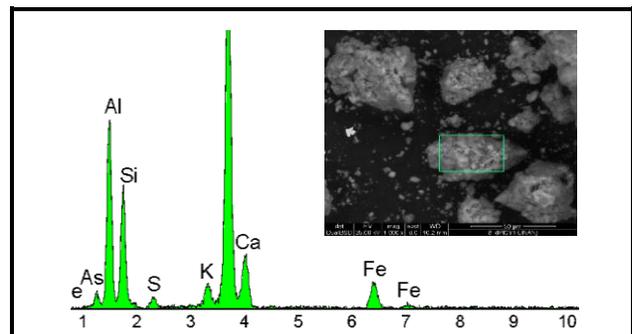
El principal objetivo de este análisis fue reconocer estructuras arsenicales. Se priorizó el análisis en la capa 160-170 en la que XRF encontró la mayor concentración de arsénico en el suelo.

Al revisar las imágenes obtenidas con SEM se observaron morfologías cristalinas que junto con el EDS permitieron la identificación de los minerales presentes en el suelo los que a su vez fueron consistentes con el análisis realizado por XRD. El contraste entre las distintas intensidades en la iluminación visualizadas en las imágenes permitió analizar la superficie de cada submuestra y morfologías de cristales que se encontraron aislados.

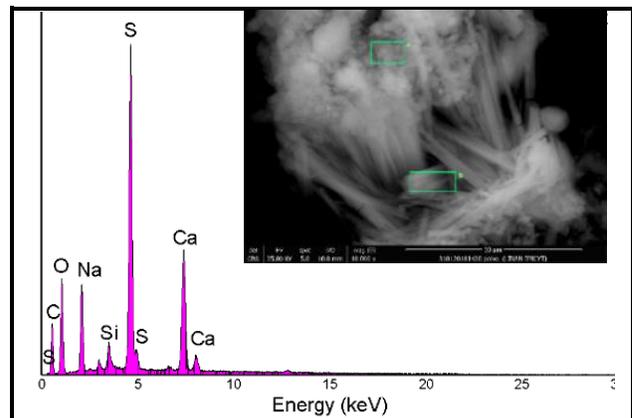
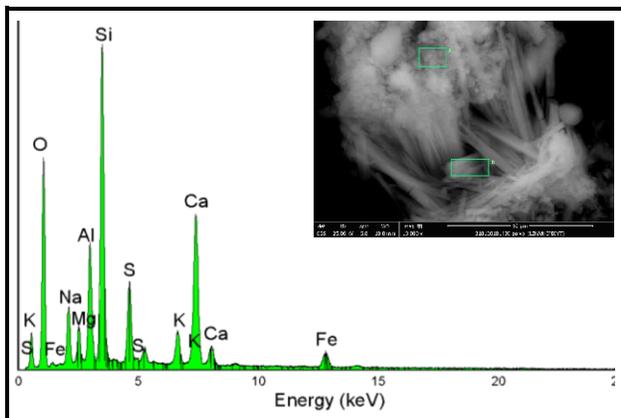
El análisis EDS arrojó espectros cuya composición elemental vario según el mineral tal como se muestra en la Figura 3-15.



a. La fotomicrografía muestra una morfología tipo lenticular, reportado también en la cuenca de las Vegas (Buck et al., 2006; Poch et al., 2018), exhibiendo fisuras que indican intemperismo acelerado (Oliveira, 2013), 2013). El espectro EDS muestra predominancia de azufre, calcio y oxígeno y picos menores de carbono, silicio y aluminio, sugiriendo una mineralogía basada en yeso y carbonatos. Muestra recolectada a 160-170 cm.



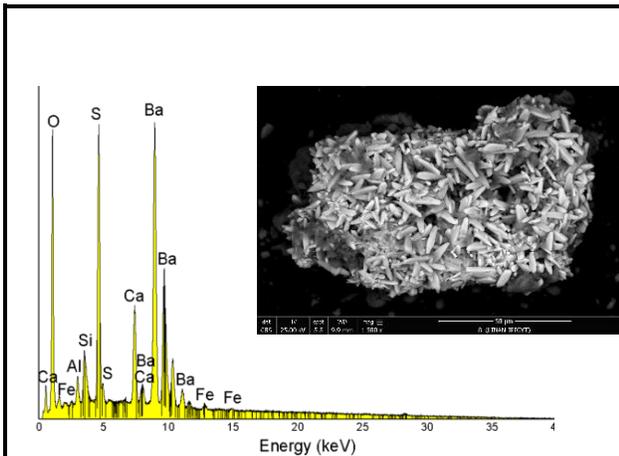
b. El calcio, carbono, aluminio, silicio y en menor contenido hierro, azufre y potasio mostrados en el espectro EDS sugieren la presencia de calcita, silicatos y compuestos de hierro. Es probable que partículas de menor tamaño correspondientes a minerales muy erosionados se aglomeren o recubran otras de mayor diámetro. Muestra recolectada a 160-170 cm.



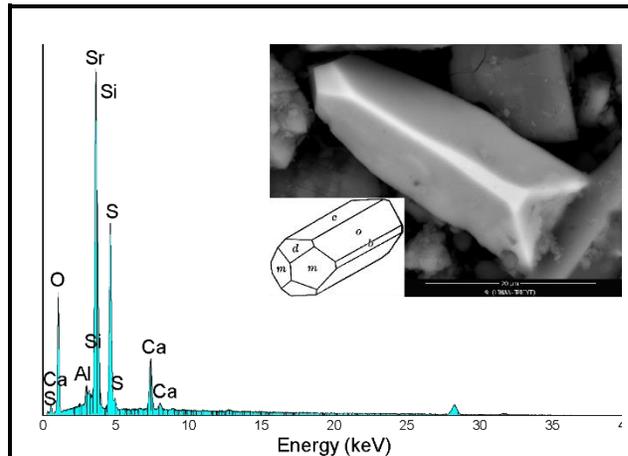
CAPÍTULO 3: Resultados

c. El inset A de la fotomicrografía muestra una morfología bien diferenciada donde se aprecian cristales aglomerados de estructuras con sistema monoclinico que bien pueden ser ortoclasa o cuarzo, en los que es usual la incorporación en la estructura cristalina de otros metales como el aluminio (Dowey et al., 2017), éste último también identificado en el espectro EDS. Muestra recolectada a 10-20 cm.

d. El inset B de la fotomicrografía muestra una morfología acicular característica del yeso (Feldmann and Demopoulos, 2013; Shih et al., 2005), los cristales con dicha estructura se han formado en ambientes ricos en otros elementos. La morfología del yeso varía con el nivel de hidratación y la presencia de impurezas (Rabizadeh et al., 2014; Rahman, 2013; Wang and Meldrum, 2012), pasando de formas aciculares a otras más laminadas. Muestra recolectada a 10-20 cm.



e. En la fotomicrografía se aprecia una morfología bien definida con un sistema cristalino ortorrómbico propio de la barita, el espectro EDS confirma la barita, con picos de bario, azufre y oxígeno, además muestra la presencia de calcio, silicio aluminio y hierro, correspondientes a minerales ya identificados. Muestra recolectada a 160-170 cm.



f. Se muestra una fotomicrografía de un cristal aislado de sulfato de estroncio (celestita) con un sistema cristalino ortorrómbico similar al de la barita (Figura 3-15e), en comparación con la estructura descrita por Ford (1912) en la figura esquemática, la imagen sugiere una expansión por desgaste en la cara *o* haciendo que la cara *c* desaparezca casi por completo acompañado de un desarrollo de la cúpula y la cara *d*. Muestra recolectada a 210-220 cm.

Figura 3-15. Análisis EDS e imágenes SEM de muestras de suelo, se observa en los espectros EDS: azufre, calcio, silicio, oxígeno, aluminio, potasio, hierro e incluso arsénico y morfologías bien diferenciadas propias de los minerales en el suelo.

Salvo la ortoclasa y el cuarzo, los demás minerales identificados corresponden a fases secundarias producto de la transformación física o química de un mineral primario. Entre los minerales secundarios se hallan la calcita, el yeso, los oxi-hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio. El aporte de yeso al suelo evidenciado en el análisis mineralógico, ocurre por fenómenos deposicionales de aguas restringidas más que por fenómenos de transporte, lo cual se sustenta en las morfologías lenticular y acicular exhibidas por el yeso que sirve de material parental al suelo, estas a su vez se relacionan con distintos procesos de reprecipitación probablemente separados por eventos en el tiempo.

La existencia de barita y estroncianita en el horizonte B2 es consistente con procesos de disolución-precipitación de la calcita y el yeso. La morfología de las partículas de los minerales observada es típica de la erosión química, así, la capa de yeso se caracteriza por geometrías angulosas, lo cual comprueba que el aporte al suelo se explica en fenómenos deposicionales de aguas restringidas más que en fenómenos de transporte. A su vez, el yeso se identificó en dos morfologías bien distintas y definidas, la primera, lenticular y la otra acicular, esto sugeriría distintos procesos de re-precipitación probablemente separados por eventos en el tiempo.

Aunque los oxi-hidróxidos de hierro predominasen en el ensamblaje de minerales secundarios, sólo representarían una proporción menor en las muestras a granel del suelo; dificultando su identificación y detección mediante las técnicas más convencionalmente utilizadas (en el caso de la difracción de rayos X, la muestra debe contener aproximadamente 5% del mineral); por lo tanto, es necesario aplicar técnicas para enriquecer o separar estos minerales. La disolución selectiva o extracción selectiva es un método útil para el estudio de la distribución de minerales primarios y secundarios en el suelo y para comprender su importancia en la ruta del ciclo de elementos tales como el arsénico (Fanfani et al., 1997).

Los espectros obtenidos por EDS revelaron los elementos involucrados en las muestras se consideraron puntuales porque el análisis se destinó a una mínima porción de cada horizonte, sin embargo, se detectaron minerales primarios y accesorios.

La detección de estos arseniatos en la fase sólida del suelo por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido no tuvo éxito. Aparentemente, su escasez o su naturaleza poco cristalina los hacen indetectables para tales técnicas, siendo visibles los minerales predominantes, como yeso, calcita, cuarzo y los aluminosilicatos.

3.4. Extracciones químicas secuenciales

A partir de los resultados de las EQS preliminares se diseñó el protocolo de EQS definitivo. Se encontró arsénico en las fracciones intercambiables en concentraciones aproximadas a 1.5 mg/kg mientras que en la fracción soluble alcanzó una concentración de 174.555 mg/kilogramo, representando un 50% del arsénico total reportado por XRF. A continuación, se describen los resultados obtenidos en las EQS preliminares con mayor grado de detalle.

3.4.1. EQS: preliminares

3.4.1.1. Distribución del arsénico en la fracción soluble

La evolución de la conductividad y del pH durante la extracción preliminar de la fracción soluble del suelo se muestran en la Figura 3-16 en el recuadro a, se observa que el arsénico soluble representó el 43% del arsénico total determinado por XRF.

CAPÍTULO 3: Resultados

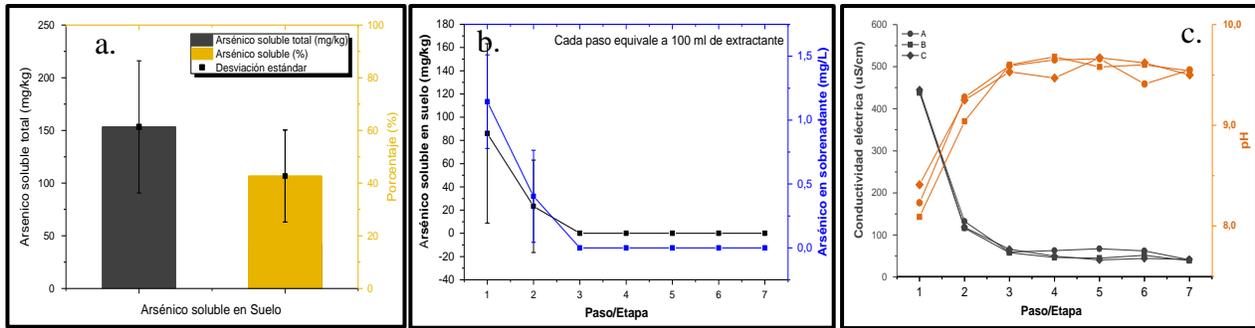


Figura 3-16. Resultados de la extracción de arsénico en la fase soluble. A. Concentración de arsénico soluble extraído en (mg/L) y porcentaje de arsénico con respecto al arsénico total en suelo (eje derecho); B. Evolución de la concentración de arsénico en el sobrenadante (eje derecho) y la concentración calculada en mg de arsénico removido por kg de suelo (eje izquierdo); C. Evolución de la conductividad eléctrica en uS/cm y del pH.

La concentración de arsénico disminuyó significativamente entre el primer y el segundo lavado y luego se estabilizó a partir del tercer lavado, por debajo del límite de detección de ICP (Figura 3-16b). Dadas las cantidades utilizadas durante el experimento, estos resultados sugieren que la remoción total del arsénico soluble se obtendría con una proporción de 300:1 $Vol_{agua}(ml): m_{suelo}(g)$.

La conductividad disminuyó abruptamente entre el primer y segundo lavado y a partir del tercer lavado alcanzó un valor asintótico aproximado de 50 uS/cm (Figura 3-16c, curva negra). Este descenso en la conductividad sugiere la disolución completa del yeso y, por ende, la extracción de la fracción mineral soluble. El experimento se ejecutó por encima de pH 7.0 (Figura 3-16c, curva naranja) para evitar la disolución de carbonatos.

La similitud entre el comportamiento de la concentración del arsénico y el de la CE sugeriría preliminarmente una posible asociación geoquímica entre el arsénico y el yeso en la fracción soluble.

3.4.1.2. Fracción intercambiable

La extracción de las fracciones intercambiables se basó en la ley de conservación de masas según las reacciones mostradas en las Ecuaciones 2-19, 2-20 y 2-21.

En los cálculos de balance de masa se incluyeron los iones susceptibles de ser desplazados (sodio, bario, estroncio, calcio, potasio, bifosfato y arseniato) y los iones ocupantes de los lugares liberados (cloruro, magnesio), los resultados se muestran en la Tabla 3-7. Para efectos de estadística, las concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica se tomaron como $\frac{3}{4}$ del límite de detección teórico estipulado por el fabricante del equipo para cada elemento (Güler et al., 2002).

CAPÍTULO 3: Resultados

Tabla 3-7. Balance de masa calculado para el intercambio iónico de la extracción de la fracción intercambiable utilizando cloruro de magnesio (MgCl₂).

Solución extractora/Entrada					
		Concentración		Masa	
Especies		mg/L	mmol/L	mg	mmol
Cloruro	Cl ⁻	140311.10	3958.00	5612.44	158.32
Magnesio	Mg ²⁺	48099.60	1979.00	1923.98	79.16

Sobrenadante/Salida					
		Concentración		Masa	
Elemento	Especies	mg/L	mmol/L	mg	mmol
	HAsO ₄ ²⁻				
Arsénico	H ₂ AsO ₄ ⁻	ND	-	-	-
Bario	Ba ²⁺	1.44	0.01	0.06	0.00
Calcio	Ca ²⁺	135.64	3.39	5.43	0.14
Potasio	K ⁺	42.14	1.08	169	0.04
Magnesio	Mg ²⁺	94.03	3.87	3.76	0.15
Sodio	Na ⁺	1.93	0.08	0.08	0.00
Estroncio	Sr ²⁺	1.19	0.01	0.05	0.00
Sulfato	SO ₄ ²⁻	36.10	0.38	1.44	0.02
Cloruro	Cl ⁻	93440.50	2635.84	3737.62	105.43

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3-7, se adicionaron 158.32 mmol de cloruro y 79.16 mmol de magnesio en la solución extractora. En el extracto obtenido no se detectó arsénico, bario, sodio ni estroncio. Partiendo de que la fracción soluble se removió en la etapa anterior, se supuso que el calcio extraído en este paso provino de sitios de intercambio, al igual que el potasio. En cuanto a los iones de la solución extractora, se encontraron 105.43 mmol de cloruro en la corriente de salida, mientras que solamente 0.15 mmol de magnesio; los resultados del cálculo del balance de masa se muestran en la Tabla 3-8.

No se detectó arsénico en la fracción intercambiable con fosfato por lo que se descarta como una fracción representativa en términos de la retención de arsénico en el suelo. En cuanto a los iones de intercambio, se detectó sodio, calcio, cloruro y bi-fosfato. Tanto el sodio como el bi-fosfato corresponden con un excedente que no se adsorbió, mientras que el cloruro y el magnesio, probablemente sean un remanente de la etapa anterior o, una fracción desplazada por el bi-fosfato y sodio, respectivamente.

El balance de masa de la Tabla 3-8 muestra que, los moles de cationes retenidos es mayor que los moles de aniones retenidos, lo cual sugiere que, la fracción intercambiable en el suelo de estudio se caracterizaría por una densidad de carga neta negativa (Essington, 2004); esto implicaría probablemente, que las interacciones electrostáticas favorezcan la retención de cationes por encima de la retención de aniones.

Tabla 3-8. Balance de masa calculado para el intercambio iónico de la extracción de la fracción intercambiabile utilizando bifosfato de sodio (Na_2HPO_4).

Solución extractora/Entrada					
Concentración		Concentración		Concentración	
		mg/L	mmol/L	mg/L	mmol
Bi-fosfato	H_2PO_4^-	111515.77	1150.00	4460.631	46
Sodio	Na^+	26438.23	1150.00	1057.529	46
Sobrenadante/Salida					
Elemento	Especies	Concentración		Masa	
		mg/L	mmol/L	mg	mmol
	HAsO_4^{2-}				
Arsénico	H_2AsO_4^-	ND	-	-	-
Calcio	Ca^{2+}	41.69	1.042	1.668	0.042
Magnesio	Mg^{2+}	65.3	2.6867	2.612	0.107
Bario	Ba^{2+}	0.38	0.00	0.015	0.0
Potasio	K^+	9.84	0.25	0.394	0.010
Sodio	Na^+	97.29	4.23	3.892	0.169
Cloruro	Cl^-	1872	52.807	74.88	2.112
Bi-fosfato	HPO_4^{2-}	7765.57	250.69	310.623	10.028
Sulfato	SO_4^{2-}	35.89	1.119	1.436	0.0458

En términos de retención de arsénico, los resultados demuestran que, la fracción intercambiabile del suelo en estudio representa una proporción marginal, por lo que se excluyó del protocolo de EQS. En cambio, la fracción soluble representó una proporción significativa con respecto al arsénico total, por lo cual, fue objeto de mayor atención y análisis.

3.4.2. Distribución del arsénico en las fracciones del suelo

El esquema experimental se aplicó con el propósito de definir la distribución del arsénico en seis fracciones del suelo y proponer los mecanismos geoquímicos de retención más factibles. Estos resultados también ayudaron a entender el papel de las fases minerales u otras variables en la retención del arsénico en el suelo de Matehuala.

Las concentraciones de arsénico calculadas en las fracciones soluble (extraíble con agua), carbonatos (asociada a carbonatos de calcio, magnesio, calcio-magnesio; extraíble con ácido acético), óxidos amorfos (asociada a oxi-hidróxidos de hierro y manganeso amorfos; extraíble con oxalato de amonio), óxidos cristalinos (asociada a oxi-hidróxidos de hierro y manganeso poco cristalinos y cristalinos; extraíble con oxalato de amonio y ácido oxálico), oxidable inorgánica (asociada a sulfuros amorfos; extraíble con ácido clorhídrico), residual (asociada a minerales más recalcitrantes; extraíble con peróxido de hidrógeno y HNO_3) se muestran en la Tabla 3-9.

Tabla 3-9. Concentración calculada de arsénico en las fracciones sólidas del suelo expresada en mg/kg

Profundidad cm	Horizonte	Soluble mg/kg	Carbonatos mg/kg	Óxidos amorfos mg/kg	Óxidos cristalinos mg/kg	Oxidable inorgánica mg/kg	Residual mg/kg	Total mg/kg
10-20	A	-	-	-	-	15.183	17.128	32.311
70-80	AB	185.400	58.585	47.695	43.688	81.560	82.876	499.804
120-130	B1	-	-	-	-	-	-	-
160-170	B1-B2	372.569	105.820	53.390	88.432	101.555	88.356	810.121
180-190	B2	431.929	168.781	117.671	80.191	82.466	164.303	1045.342
Suelo de Referencia		96.774	92.565	694.460	637.413	161.845	280.694	1963.750

En el horizonte A se encontró arsénico principalmente en la fracción de sulfuros y en la fracción residual. La ausencia de arsénico en fracciones más lábiles, podría sugerir la existencia de arsénico soluble en alguna época pasada, el cual habría sido lixiviado hacia horizontes más profundos del suelo, pero dadas las concentraciones de fondo reportadas para este lugar (Chiprés, 2008), no se evidencia un enriquecimiento en arsénico del horizonte AB (Figura 3-8).

En el horizonte AB, el arsénico se distribuyó en las seis fracciones extraídas, así: 10.399 mg/kg en la fracción soluble correspondiendo al 40% del total y los 315.178 mg/kg se distribuyeron entre las demás fracciones, así: 58.698 mg/kg en la fracción carbonatos (representando un 11.16% del total), 47.790 mg/kg en óxidos de hierro amorfos (9.09% del total), 43.798 mg/kg en óxidos de hierro cristalinos (8.33% del total), 81.775 mg/kg en sulfuros amorfos (15.55% del total) y 83.116 mg/kg en la fracción residual representando un 15.81% del total. Las bajas concentraciones de arsénico observadas probablemente sean de origen natural consistentes con un suelo formado en un ambiente semi-árido.

En el horizonte B2 se encontraron 964.829 mg de arsénico por kg de suelo, del cual $363.433 \pm 4,148$ mg/kg que equivalen al 40% del total, se encuentra en la fracción soluble. Esto sugeriría la formación de compuestos de arsénico solubles o relativamente solubles precipitados en la fase sólida del suelo o probablemente la incorporación del ion arseniato a la estructura cristalina del yeso (Fernández-Martínez et al., 2006; Rodríguez-Blanco et al., 2008). Dado que el horizonte B2 consta básicamente de carbonatos y yeso, el yeso masivo enmascararía una correlación estequiométrica entre el arsénico y el azufre o entre el arsénico y el sulfato. La celda cristalina del yeso se expande y se deforma por la incorporación del ion arseniato, sin embargo, esta deformación no es detectable con XRD, por lo que es necesario utilizar una técnica de superficie (e.g. espectrometría de estructura fina de la absorción de rayos X) por medio de la cual se obtenga información de las estructuras moleculares locales y la geometría y distribución electrónica alrededor del átomo absorbente.

Contrario a lo esperado, se observaron bajas concentraciones de arsénico en los carbonatos, esto podría explicarse en cinéticas de reacción que favorecen la formación de precipitados de arsénico por encima de carbonatos, además, la incorporación del arseniato significa la formación de fases menos estables por cuanto la estructura cristalina se deforma, aun así, no se descarta adsorción de arsénico en la superficie de la calcita, sin embargo, es probable que no ocurra en proporciones significativas o que no se dé lugar a la incorporación

del arsénico en la estructura de la calcita, esto en parte, puede explicarse en la competencia entre el bicarbonato y el arsenato por sitios de adsorción (Stachowicz et al., 2007).

El arsénico en óxidos de hierro amorfos varió entre 47.790, 53.581 y 115.499 mg/kg para los horizontes AB, B1-B2 y B2, respectivamente. Excepto por el horizonte B1, estos resultados sugieren que a medida que el horizonte es más profundo, la adsorción de arsénico en los óxidos de hierro amorfos sería más efectiva. En todo caso, en términos de masa retenida de arsénico, los óxidos de hierro jugarían un papel irrelevante en el conjunto mineralógico del suelo.

En cuanto a la fracción oxidable inorgánica, el arsénico probablemente se encuentre secuestrado en minerales de sulfuro que precipitaron in situ producto de la reducción de sulfatos en medio de fuertes condiciones reductoras (Bostick and Fendorf, 2003). Esto podría compararse con el fenómeno reportado por (Lemonte et al., 2017). En sus experimentos con suelo inundado con agua de mar, se esperaba que una gran cantidad de sulfato se adsorbiera en el suelo, estabilizando así los óxidos hidratados de arsénico al formar complejos de ligandos bi-nucleares bidentados. Sin embargo, la elevada concentración de sulfato (SO_4^{2-}) en la solución, puede inhibir competitivamente la disolución reductiva de Arsénico (V) y de Fe (III), ocurriendo la siguiente reacción a $\text{pH} < 5.0$, representada por:



En este ejemplo los hidrogeniones suelen provenir de entradas ajenas al suelo y actuarían como agente reductor y el sulfato como agente oxidante. La reducción del SO_4^{2-} ilustrada en la Ecuación 3-1, mantiene el Arsénico (V) ocluido disminuyendo su liberación. Este mecanismo es coherente en el ambiente de Matehuala en el que la concentración de sulfatos en la solución del suelo es elevada.

Los resultados de las extracciones secuenciales mostraron que el arsénico se distribuye principalmente en la fracción soluble y en menor proporción en los sulfuros amorfos y en la fracción residual, variando según el horizonte. En términos de la movilización de arsénico, las fracciones de óxidos de hierro, sulfuros amorfos y residual, se consideran de poca relevancia, en primer lugar, por la proporción marginal de arsénico distribuido en ellas y en segundo lugar porque para la liberación del arsénico se requiere inducir condiciones fuertemente reductoras en el suelo. En cambio, la susceptibilidad termodinámica de los equilibrios de solubilidad controlaría la retención del arsénico a las condiciones observadas en Matehuala y esto solo podría alterarse por cambios importantes en el pH y en las condiciones de óxido-reducción del suelo.

3.4.3. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico soluble

Durante la extracción de la fracción soluble, las concentraciones de arsénico, calcio y sulfato disminuyeron a medida que se realizaban los lavados; sin embargo, a partir del tercer paso, el sulfato se hace indetectable, mientras que el arsénico fue detectado durante todo el experimento y hasta el último lavado. Como primera aproximación, podría pensarse en algún tipo de asociación geoquímica entre el arsénico y el sulfato del yeso, sin embargo,

CAPÍTULO 3: Resultados

la Figura 3-17 sugiere que existen compuestos arsenicales menos solubles que el yeso, en cambio, y como era de esperarse, el calcio es consistente con el comportamiento del sulfato. Por lo anterior, se considera probable que la retención del arsénico en el suelo esté siendo controlada por un mineral tan soluble como el yeso, en especial, si se tiene en cuenta que el yeso se encuentra masivamente en el medio poroso por lo que, ejercería un efecto global en la atenuación de arsénico.

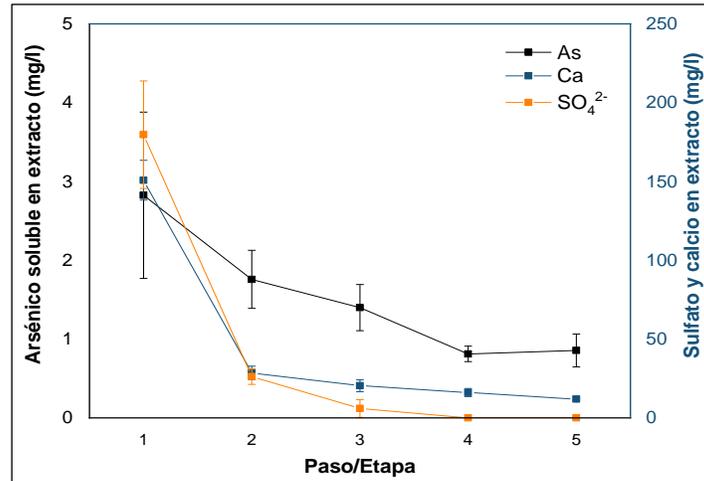


Figura 3-17. Evolución de la concentración de arsénico, sulfato y calcio en el extracto obtenido de la fracción soluble del suelo.

Además del calcio, en la fracción soluble del suelo se encontró magnesio, potasio, sodio y en menor proporción estroncio, por lo que se plantearon equilibrios de solubilidad de los arseniatos respectivo termodinámicamente factibles. La simulación de los equilibrios de solubilidad para la fracción soluble de la muestra 160-170 se muestra en la Figura 3-18. Cada equilibrio se representó por líneas continuas mientras que cada extracto líquido por puntos, diferenciando cada etapa con colores diferentes.

Los equilibrios que dieron lugar a un catión metálico -calcio o magnesio- y al anión AsO_4^{3-} se muestran en la Figura 3-18a, mientras que, los equilibrios que produjeron calcio o magnesio y el anión HAsO_4^{2-} se muestran en la Figura 3-18b. La comparación entre la especiación simulada para el arsénico y los equilibrios de solubilidad de arseniatos de calcio y magnesio en la fracción soluble mostró que la distribución del arsénico en fase acuosa es razonablemente consistente con $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Lo anterior sugiere un mecanismo que explicaría el cambio del arsénico de la fase acuosa a la fase sólida, tal como se cree ocurre en Matehuala. El pH al cual se simularon los equilibrios de solubilidad se sitúa en el rango estudiado por (Raposo et al., 2004) quien encontró que a $\text{pH} < 10.6$ el arseniato predominó en forma de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, mientras que a $\text{pH} > 7.2$ predominó el arseniato de magnesio ($\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$). Las condiciones operacionales del experimento garantizaron que el calcio extraído correspondiera única y exclusivamente a la fracción soluble; por lo que, es coherente asumir que el calcio calculado en la simulación proviene del yeso o de otros compuestos distintos a los carbonatos.

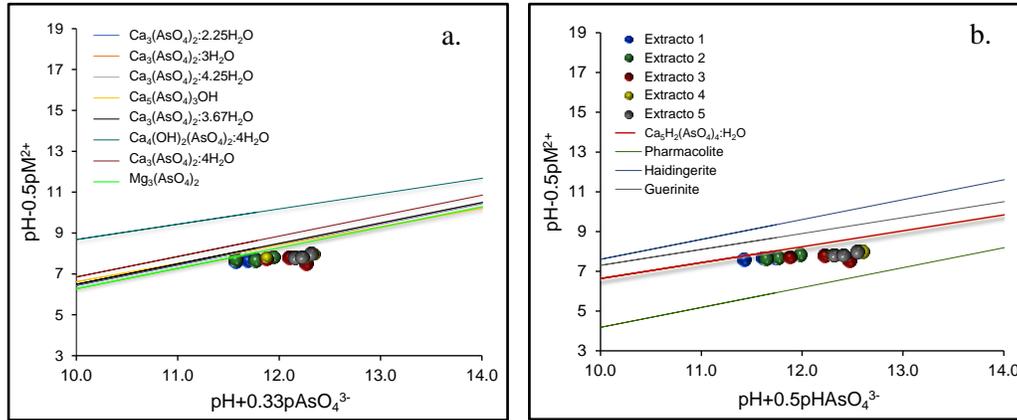


Figura 3-18. Diagrama de relación de actividad que muestra la comparación entre: los equilibrios de solubilidad de los arseniatos que se disocian en Ca^{2+} , Mg^{2+} y AsO_4^{3-} (a), los arseniatos que se disocian en HAsO_4^{2-} y Ca^{2+} (b) y la especiación simulada para fase acuosa extraída del suelo (puntos).

La identidad de los arseniatos específicos y su estabilidad dependen de las concentraciones totales y las proporciones relativas de los iones metálicos y el arsénico presentes. Iones abundantes en el medio como el sulfato competirían por receptores de electrones priorizando reacciones de óxido-reducción e inhibiendo competitivamente la disolución reductiva de As (V); por lo tanto, el arsénico presente en la fase soluble se encuentra especiado como As (V).

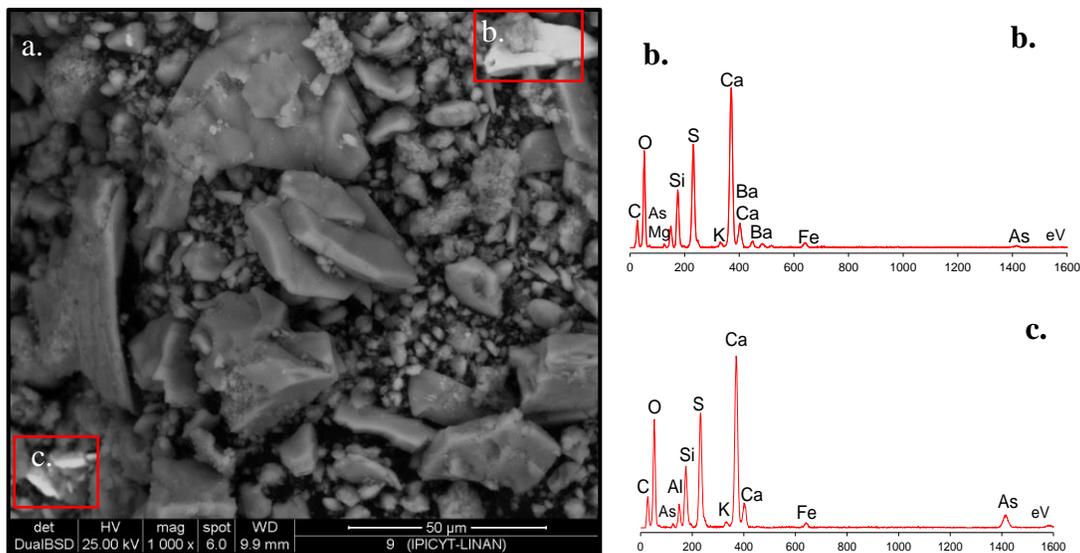


Figura 3-19. Imagen SEM de una sub-muestra del horizonte B2 analizada mediante SEM-EDS. a) Imagen general en donde se distinguen dos morfologías más brillantes que las partículas distribuidas a granel. Recuadros b y c) Acercamiento al punto de interés en el que se aprecia mayor contraste con el material fragmentado. A la derecha b y c) Espectro de rayos X característico obtenido por el analizador de los elementos presentes EDS.

Con el fin de identificar microestructuras arsenicales, se analizaron detalladamente cristales de la muestra de suelo más contaminada buscando detectar morfologías que generaran información sobre la existencia de arsénico y magnesio (Figura 3-19).

La Figura 3-19 corresponde a una imagen SEM de una sub-muestra del horizonte B2 en la que se observa la presencia de dos morfologías claramente diferenciables del resto (b y c) que sugieren la presencia de elementos de elevados números atómicos, los cuales generaron una mayor cantidad de electrones retro-dispersados, propiciando que los detectores captaran una mayor intensidad y transmitieran una imagen brillante fácilmente observable en la pantalla. En b) se observan picos menores de arsénico y magnesio, mientras que el calcio, oxígeno y azufre se cuentan entre los elementos predominantes, como era de esperarse. En c) no se registra bario, pero se observan igualmente los picos de arsénico en las mismas intensidades, esta vez, sin magnesio. Las imágenes confirman la presencia de arsénico en la fase sólida de la franja capilar y la detección de calcio, azufre, carbono y silicio.

Una ampliación de este estudio deberá considerar una serie de factores adicionales:

- Existan otros arseniatos por descubrir y los arseniatos predichos en la simulación pueden no ser los únicos que controlan las actividades de los iones en la solución del suelo.
- Los minerales especificados controlan las actividades de los iones en la solución del suelo, pero puede que no existan en el estado estándar.
- Los minerales especificados controlan las actividades de los iones en la solución del suelo, pero las actividades de los iones se determinan incorrectamente a falta de información de otros iones.

3.4.4. Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico en sulfuros amorfos

La correlación observada entre el arsénico y el hierro (Figura 3-13) sugirió en primera instancia la adsorción del arsénico en fases férricas, sin embargo, un análisis más extensivo de las extracciones secuenciales mostró que el hierro se encuentra distribuido principalmente en la fracción residual del suelo y que, otra mínima proporción se distribuye en la fracción sulfurosa, por lo que se espera que el arsénico asociado a dicha fracción, se encuentre ocluido en fases sulfurosas precipitadas en condiciones muy reductoras. Como aporte adicional se exploró mediante simulación la especiación del arsénico, hierro y azufre en dicha fase mineral. Los resultados de la simulación con Phreeqc y PhreePlot mostraron las fases más probables de hierro, a las condiciones de pH del suelo, el hierro y el azufre existen como pirita mientras que el arsénico especiado en forma de AsS(OH)(HS)^- .

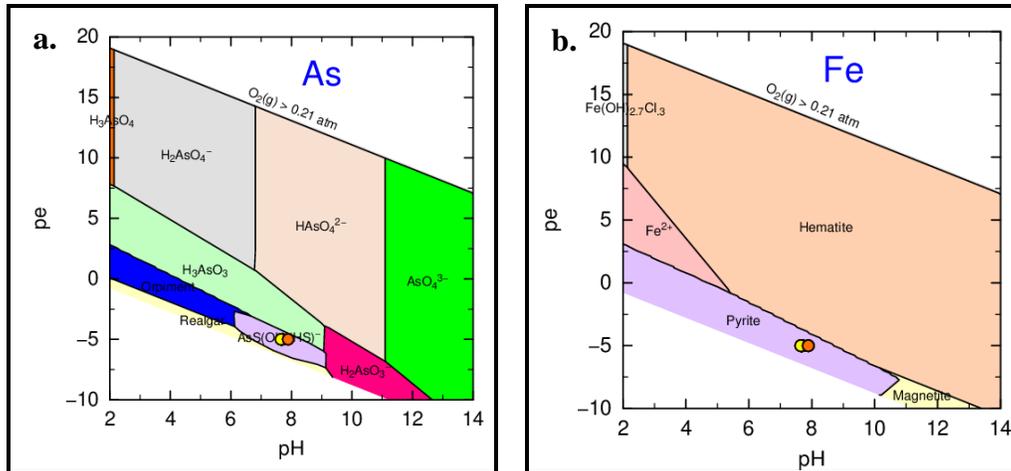


Figura 3-20. Diagrama de predominancia para el arsénico y para el hierro en la fracción de sulfuros amorfos entre 2 y 14 unidades de pH.

El diagrama muestra que, un cambio en las condiciones de oxido-reducción, modificaría la especiación del arsénico a ácido arsenioso, liberando protones y sulfuro monohidrogenado. El proceso que experimenta el sistema puede entenderse como un ambiente reductor en el que se genera ácido sulfhídrico por la reducción de sulfatos, tal como se mostró en la Ecuación 3-1



El ácido sulfhídrico reaccionaría con trisulfuro de arsénico o con el ácido arsenioso produciendo el di-tioarsenito que es un fuerte ligando para metales, de acuerdo con las siguientes reacciones:



La interacción entre el trisulfuro de arsénico y el ácido sulfhídrico es posible mediante la disolución del segundo, mediante la ecuación:



La secuencia reductiva explicada en las Ecuaciones 3-1, 3-2, 3-3 y 3-4, estaría controlada por la reacción de disolución del ácido sulfhídrico (Ecuación 3-4), mientras que, la formación del di-tioarsenito descrita en las Ecuaciones 3-2 y -3-3 son espontáneas.

Este resultado indicaría que la interacción entre As (III) y sulfuros de Fe y la formación de precipitados de sulfuro de arsénico podrían contribuir con la absorción de

arsénico, otros autores han relacionado dicho fenómeno con la formación de capas que recubren los sulfuros de hierro como la troilita, la pirita y la mackinawita (Xie et al., 2016).

3.5. Incertidumbre en las mediciones

Los procedimientos utilizados en esta investigación son de amplia aplicación en el estudio de suelos. La robustez que ofrece la integración de las técnicas experimentales analíticas utilizadas durante este estudio, se demuestra en la consistencia de los resultados obtenidos entre unas y otras, lo cual demuestra la elección acertada de los materiales y métodos empleados y el meticuloso cuidado al momento de ejecutarlos.

Pese a la subjetividad de la que adolece la descripción cualitativa del suelo, éste es un paso de reconocimiento imprescindible que sirvió como punto de partida en el entendimiento de los procesos de retención de arsénico. Para solventar lo anterior, se contrastaron las observaciones cualitativas con estudios previos que abordaron la problemática del arsénico en el agua subterránea y en el suelo de Matehuala desde otras perspectivas (Santillana-Morato, 2009).

La incertidumbre asociada a las mediciones realizadas está íntimamente relacionada con la heterogeneidad de la composición de las muestras analizadas. El error en los resultados obtenidos se estimó de acuerdo con una confianza del 95%.

Algunas herramientas como el análisis semi-cuantitativo de las proporciones en peso de los minerales en la muestra presentan limitaciones cuando existen fases no identificadas y fases anhedrales. También es importante recordar que los límites de cuantificación de las técnicas cuando se trata de detectar concentraciones de elementos que en sistemas naturales se encuentran por debajo de dichos límites plantean un reto a superar para la investigación.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación sugieren que el arsénico pasa de una fase móvil -acuosa subterránea- a una fase sólida más inmóvil en el subsuelo. El subsuelo estudiado en Matehuala es un subsuelo calco-yesífero formado a partir de la degradación química de un depósito evaporítico (Terciario, Neógeno-Paleógeno) y la erosión de las calizas (Cretácico, Inferior-Superior) que enmarcan el lugar, hecho que imparte al suelo una singular identidad mineralógica conformada principalmente por calcita, yeso y cuarzo.

La humedad, la textura, la porosidad y la mineralogía variaron con la profundidad y el horizonte mientras otras mostraron una variación menor, como por ejemplo el color que se mantuvo en la gama de los marrones (2.5, 7.5-10YR), así como el pH que giró en torno a valores circum-neutrales y permitió catalogar al suelo como ligeramente alcalino. En cambio, otras como la textura y la porosidad, revelaron un grado de compactación mucho mayor en los horizontes más profundos con una baja porosidad (19%) y mayor tamaño de partícula (gravas finas) en comparación con horizontes superficiales en donde la porosidad fue máxima (40%) mientras que se observaron los menores tamaños de partícula (arenas medias). Las mediciones de humedad mostraron que el suelo superficial está prácticamente seco (5.7-11.6%) y a medida que se hace más profundo, la humedad va aumentando hasta saturarse (50%); así mismo, la humedad del suelo sugirió que la franja capilar puede alzarse hasta 120 cm, en tanto que, visualmente se observó que la franja capilar coincidió con el horizonte B2 el cual delimita por encima al acuífero somero contaminado con arsénico.

A diferencia de otros suelos aluviales desarrollados en climas secos, en este estudio, la composición elemental promedio total del subsuelo situó algunos elementos por fuera de los rangos habituales. Tal fue el caso del arsénico que alcanzó el rango de concentraciones de los elementos minoritarios. En este mismo sentido, el arsénico superó los niveles reportados para suelos semiáridos (8.1 mg/kg), para suelos prístinos (7.94 mg/kg) y sobrepasó la norma mexicana para suelos de uso agrícola/residencial/comercial (22 mg/kg) por lo que el suelo se considera contaminado con arsénico para dicho uso.

La agrupación de las composiciones elementales sirvió para identificar procesos de acumulación de elementos exógenos en el subsuelo, sugiriendo un suelo superficial contaminado y un horizonte B2 -o franja capilar- impactado por la capilaridad del agua subterránea contaminada con arsénico. Por su parte, los horizontes intermedios exhibieron concentraciones de fondo para los elementos analizados, por lo que hasta el momento de este estudio, dichos horizontes se consideran libres de contaminación. Además de exhibir la mayor concentración de arsénico, el horizonte B2 registró la mejor correlación arsénico total y Hierro total ($R=0.995$).

En general, el arsénico en el subsuelo estudiado se encontró asociado a la fracción soluble y a la fracción residual, y, en menor proporción a los sulfuros volátiles y a los carbonatos. En el horizonte B1, por el contrario, no se detectó arsénico mientras que en el horizonte B2 al menos el 41% de arsénico se encontró en la fracción soluble.

La existencia de arsénico en la fracción soluble en el horizonte suprayacente al acuífero contaminado, es consistente con un transporte de arsénico por capilaridad. Una vez en contacto con el suelo, el arsenato puede sustituir al grupo sulfato en la estructura cristalina del yeso, o, precipitar en sales de arsénico. En opinión de la autora, Matehuala brinda una oportunidad única para la comprobación de dichos mecanismos, requiriéndose técnicas que permitan por ejemplo el análisis de la estructura cristalina del yeso tales como difracción Bragg de Rayos X acompañada de Absorción extendida de Rayos X de Estructura fina (EXAFS siglas en inglés). Considerando la naturaleza heterogénea de las muestras, el principal reto consiste en aislar una submuestra suficiente de las fracciones que contienen arsénico para procesamiento con el fin de confirmar los mecanismos aquí postulados.

El subsuelo de Matehuala ofrece la oportunidad de descubrir nuevos conocimientos sobre la fragilidad en el mecanismo de retención de arsénico en la franja capilar durante períodos de tiempo relativamente cortos. Bajo un régimen climático predominantemente seco, los factores de composición y textura del subsuelo, la ubicación del sitio de estudio y la variación del nivel freático, son las variables principales que modificarían la hidrología de la franja capilar afectando la movilidad del arsénico. Lo anteriormente expuesto es de importancia mayor en suelos susceptibles a variaciones en condiciones de saturación, oxido-reducción y pH, suelos inundables, suelos costeros y como en el caso de Matehuala, suelos en contacto con cuerpos de agua subterránea puesto que la alteración de dichas condiciones desencadenaría probablemente la re-movilización del arsénico.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abbaslou, H., Martin, F., Abtahi, A., Moore, F., 2014. Trace element concentrations and background values in the arid soils of Hormozgan Province of southern Iran. *Arch. Agron. Soil Sci.* 60, 1125–1143. <https://doi.org/10.1080/03650340.2013.864387>
- Adamo, P., Zampella, M., 2008. Chemical speciation to assess potentially toxic metals (PTMs) bioavailability and geochemical forms in polluted soils, in: De vivo, B., Belkin, H.E., Lima, A. (Eds.), *Environmental Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 175–212.
- Al-Shammary, A.A.G., Kouzani, A.Z., Kaynak, A., Khoo, S.Y., Norton, M., Gates, W., 2018. Soil Bulk Density Estimation Methods: A Review. *Pedosphere* 28, 581–596. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60034-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60034-7)
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4172–4187. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.055>
- Antao, S.M., 2012. Structural trends for celestite (SrSO₄), anglesite (PbSO₄), and barite (BaSO₄): Confirmation of expected variations within the SO₄ groups. *Am. Mineral.* 97, 661–665.
- Arya, L.M., Paris, J.F., 1981. A Physicoempirical Model to Predict the Soil Moisture Characteristic from Particle-Size Distribution and Bulk Density Data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 1023–1030.
- Ashley, P.M., Lottermoser, B.G., 1999. Arsenic contamination at the Mole River mine, northern New South Wales. *Aust. J. Earth Sci.* 46, 861–874. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.1999.00748.x>
- Asta-Andrés, M.P., 2009. Mobilization and natural attenuation of arsenic in acid mine drainage (AMD). Technical University of Catalonia (UPC).
- Asta-Andres, M.P., Ayora, C., Román-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A.G., Charnock, J.M., Bardelli, F., 2010. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chem. Geol.* 271, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.12.005>
- ASTM, 2020. Standard Test Methods for pH of Soils. ASTM International. <https://doi.org/DOI:10.1520/D5464-11>.
- Bardelli, F., Benvenuti, M., Costagliola, P., Di Benedetto, F., Lattanzi, P., Meneghini, C., Romanelli, M., Valenzano, L., 2011. Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3011–3023. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.003>
- Belzile, N., Tessier, A., 1990. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 103–109. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90198-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90198-T)
- Beretta, A.N., Silbermann, A. V., Paladino, L., Torres, D., Bassahun, D., Musselli, R., García-Lamohte, A., 2014. Soil texture analyses using a hydrometer: modification of the Bouyoucos method. *Cienc. e Investig. Agrar.* 41, 263–271. <https://doi.org/10.4067/s0718-16202014000200013>
- Bin, C., Xiao-Quan, S., 1993. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* 65.
- Blake, G.R., Hartge, K. H., 1986a. Bulk Density, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 363–375.

- Blake, G.R., Hartge, K. H., 1986b. Particle Density, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*, SSSA Book Series. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 377–382.
- Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P., Koe, T. De, De Koe, T., 1999. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: Evaluation by means of chemical extractions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30. <https://doi.org/10.1080/00103629909370210>
- Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Matschullat, J., 2003. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Geol.* <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0733-6>
- Bostick, B., Fendorf, S., 2003. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 909–921. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01170-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01170-5)
- Bothe, J. V., Brown, P.W., 1999. The stabilities of calcium arsenates at 23±1 °C. *J. Hazard. Mater.* 69, 197–207. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00105-3)
- Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Appl. Geochemistry* 9, 279–286. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90038-8)
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Quantitative X-ray mineral analysis of clays, in: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, pp. 411–438. <https://doi.org/10.1180/mono-5>
- Buck, B.J., Wolff, K., Merkler, D.J., Mcmillan, N.J., 2006. Salt Mineralogy of Las Vegas Wash, Nevada: Morphology and Subsurface Evaporation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1639–1651. <https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0276>
- Burle, M.L., Mielniczuk, J., Focchi, S., 1997. Effect of cropping systems on soil chemical characteristics, with emphasis on soil acidification. *Plant Soil* 190, 309–316. <https://doi.org/10.1023/A:1004266831343>
- Burt, R., Wilson, M.A., Keck, T.J., Dougherty, B.D., Strom, D.E., Lindahl, J.A., 2003. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Adv. Environ. Res.* 8, 51–67. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00140-5)
- Caraballo, M.A., Rotting, T.S., Nieto, J.M., Ayora, C., 2009. Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *Am. Mineral.* 94, 1029–1038. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3137>
- Cárdenas Vargas, J., Durán Miramontes, H.A., 1992. *Monografía geológico-minera del estado de San Luis Potosi*. México D.F.
- Cavallaro, N., McBride, M.B., 1978. Copper and Cadmium Adsorption Characteristics of Selected Acid and Calcareous Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 550–556.
- Cebrian, M.E., Albores, A., Garcia-Vargas, G.G., Razo, L.M. Del, 1994. Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. *Arsen. Environ. Part II.* 2.
- Charlet, L., Chakraborty, S., Varma, S., Tournassat, C., Wolthers, M., Chatterjee, D., Ross, G.R., 2005. Adsorption and heterogeneous reduction of arsenic at the phyllosilicate-water interface, in: ODay, P.A., Vlassopoulos, D., Meng, Z., Benning, L.G. (Eds.), *Symposium on Advances in Arsenic Research*. ACS Symposium Series, p. 41.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., Zhao, J., 2009. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. Mater.* 165, 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>
- Cheng, L., Fenter, P., Sturchio, N.C., Zhong, Z., Bedzyk, M.J., 1999. X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3153–3157.

- [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00242-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00242-2)
- Chiprés, F.J.A., 2008. Mapeo geoquímico ambiental de suelos en el Altiplano Potosino y determinación de valores de fondo para arsénico y metales pesados en el área de Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. (Tesis de doctorado). Tesis de Doctorado en Ciencias Ambientales PMPCA UASLP, San Luis Potosi, S.L.P., México, México.
- Choi, S., O'Day, P.A., Hering, J.G., 2009. Natural attenuation of arsenic by sediment sorption and oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4253–4259. <https://doi.org/10.1021/es802841x>
- Chung, F.H., 1974. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 7, 519–525. <https://doi.org/10.1107/S0021889874010375>
- Cordero Vázquez, C.Y., 2018. Caracterización geoquímica y geofísica de suelos agrícolas en el área de Cerrito Blanco, Matehuala, San Luis Potosí. IPICyT, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. Introduction to the Iron Oxides, Second, co. ed, The Iron Oxides. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch1>
- Cornwell, J.C., Morse, J.W., 1987. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Mar. Chem.* 22, 193–206. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90008-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90008-9)
- Craw, D., Chappell, D., Reay, A., Walls, D., 2000. Mobilisation and attenuation of arsenic around gold mines, east Otago, New Zealand. *New Zeal. J. Geol. Geophys.* 43, 373–383. <https://doi.org/10.1080/00288306.2000.9514894>
- Cuellar-Cárdenas, M.A., Nieto-Samaniego, Á.F., Levresse, G., Alanis-Álvarez, S.A., Solari, L., Ortega-Obregón, C., López-Martínez, M., 2012. Límites temporales de la deformación por acortamiento Laramide en el centro de México. *Rev. Mex. Ciencias Geol.* 29, 179–203.
- Custodio Gimena, E., Llamas, M.R., 1983. Hidrología Subterránea, 2a ed. OMEGA, Barcelona.
- Danielson, R.E., Sutherland, P.L., 1986. Porosity, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*, SSSA Book Series. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, pp. 443–461.
- Del Ángel-Ríos, A., 2019. Caracterización geofísica del acuífero somero asociado a la contaminación por arsénico del agua subterránea en el municipio de Matehuala, SLP. (En proceso). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., San Luis Potosi, S.L.P., México.
- Dickman, S.R., Bray, R.H., 1941. Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Sci.* 52, 263–274.
- Divvela, P., 2010. ALS Environmental [WWW Document]. Seq. Extr. pocedure. URL <http://www.caslab.com/News/sequential-extraction.html>
- Dove, P.M., Nix, C.J., 1997. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3329–3340. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(97\)00217-2](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(97)00217-2)
- Dowey, P.J., Worden, R.H., Utley, J., Hodgson, D.M., 2017. Sedimentary controls on modern sand grain coat formation. *Sediment. Geol.* 353, 46–63.
- Drewniak, L., Sklodowska, A., 2013. Arsenic-transforming microbes and their role in biomining processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7728–7739. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1449-0>
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., 1987. The behaviour of arsenic during jarosite precipitation: arsenic precipitation at 97°C from sulphate or chloride media. *Can. Metall. Q.* 26, 91–101. <https://doi.org/10.1179/cm.1987.26.2.91>
- EPA, 1992. METHOD 3050A: Acid digestion of sediments, sludges and soils.

- Essington, M.E., 2004. *Soil and Water Chemistry: An integrative approach*, CRC Press. CRC Press LLC. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A., 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *J. Geochemical Explor.* 58, 241–248. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(96\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(96)00059-3)
- FAO, 1990. Gypsiferous soils in the world, in: *Soil Resources, M. and C.S. (Ed.), Management of Gypsiferous Soils*. FAO Land and Water Development Division, Rome, Italy.
- Feldmann, T., Demopoulos, G.P., 2013. Influence of impurities on crystallization kinetics of calcium sulfate dihydrate and hemihydrate in strong HCl-CaCl₂ solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 6540–6549. <https://doi.org/10.1021/ie302933v>
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L., 1997. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ. Sci. Technol.* 31, 315–320. <https://doi.org/10.1021/es950653t>
- Fernández-Martínez, A., Román-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Charlet, L., Johnson, M.R., Bardelli, F., 2006. Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering. *Phys. B Condens. Matter, Proceedings of the Eighth International Conference on Neutron Scattering* 385–386, P, 935–937. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.276>
- Fetter, C.W., 1994. *Applied hydrology*, Third. ed. McMillan, New York, NY.
- Foster, A.L., Brown Jr., G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A., 1998. Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* 83, 553–568.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A., 1993. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2271–2282.
- García-Sánchez, A., Álvarez-Ayuso, E., 2003. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). *J. Geochemical Explor.* 80, 69–79. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(03\)00183-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(03)00183-3)
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size Analysis, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis Part 1- Physical and Mineralogical Methods*. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, pp. 383–411.
- Goldberg, S., 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 413–421. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.4130>
- Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of Arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 234, 204–216. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7295>
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C., Lifshin, E., 1981. *Scanning Electron Microscope and X-ray microanalysis*, First. ed. Plenum Press, New York.
- Gómez-Giraldo, J.C., 2013. *Manual de Prácticas de Campo y del Laboratorio de Suelos*. Espinal-Tolima.
- Gómez-Hernández, A., Rodríguez, R., Lara del Río, A., Ruiz-Huerta, E.A., Armienta, M.A., Dávila-Harris, P., Sen-Gupta, B., Delgado-Rodríguez, O., Del Angel Ríos, A., Martínez-Villegas, N., 2020. Alluvial and gypsum karst geological transition favors spreading arsenic contamination in Matehuala, Mexico. *Sci. Total Environ.* 707, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135340>
- Grande López, R., 1967. *Morfología y génesis de suelos yesíferos de Matehuala*, S.L.P. Col.

- Postgraduados. Universidad Autónoma de.
- Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E., Turner, A.K., 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.* 10, 455–474.
- Hafeznezami, S., Zimmer-Faust, A.G., Jun, D., Rugh, M.B., Haro, H.L., Park, A., Suh, J., Najm, T., Reynolds, M.D., Davis, J.A., Parhizkar, T., Jay, J.A., 2017. Remediation of groundwater contaminated with arsenic through enhanced natural attenuation: Batch and column studies. *Water Res.* 122, 545–556. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.029>
- Haffert, L., Craw, D., 2008. Processes of attenuation of dissolved arsenic downstream from historic gold mine sites, New Zealand. *Sci. Total Environ.* 405, 286–300. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.058>
- Hagni, A.M., Hagni, R.D., 1994. Mineralogical characterization of steel industry hazardous waste and refractory sulfide ores for zinc and gold recovery processing 26.
- He, Y.T., Hering, J.G., 2009. Enhancement of Arsenic(III) sequestration by manganese oxides in the presence of Iron(II). *Water. Air. Soil Pollut.* 203, 359–368. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0018-8>
- Hem, J.D., 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 527–538. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90290-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90290-3)
- Hernández-Ruiz, A.Y., Y, H.R.A., 2017. Distribución de arsénico en suelos y evaluación de riesgos de las actividades en canchas de fútbol soccer irrigadas con agua contaminada con arsénico, en el club deportivo Joya Verde, Matehuala, San Luis Potosí. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora.
- Hlaváčiková, H., Novák, V., 2019. Soil-Water retention curve, in: *Applied Soil Hydrology*. Springer, pp. 77–96.
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W., 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2681–2702. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K)
- Iler, R.K., 1979. The chemistry of silica-solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. John Wiley & Sons.
- INEGI, 2004. Guía para la interpretación de cartografía: edafología. Aguascalientes, AGS, México.
- INEGI, 2002. Estudio hidrológico del estado de San Luis Potosí. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática, México.
- Ingraham, T.R., Parsons, H.W., Cabri, L.J., 1972. Leaching of pyrrhotite with hydrochloric acid. *Can. Metall. Q.* 11.
- Itanna, F., 2005. Sulfur distribution in five Ethiopian Rift Valley soils under humid and semi-arid climate. *J. Arid Environ.* 62, 597–612. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2005.01.010>
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2000. Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition, Third. ed. CRC Press, Boca Raton London New York Washington, D.C.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., Hemond, H.F., 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2778–2784. <https://doi.org/10.1021/es001511o>
- Kirk, M.F., Roden, E.E., Crossey, L.J., Brealey, A.J., Spilde, M.N., 2010. Experimental analysis of arsenic precipitation during microbial sulfate and iron reduction in model aquifer sediment reactors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 2538–2555. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.002>
- Koseny, J., 1927. Über kapillare litung des wassers im boden.
- Kraimer, R.A., Monger, H.C., Steiner, R.L., 2005. Mineralogical Distinctions of Carbonates in Desert Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69, 1773–1781. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.0275>
- Langmiur, D., Mahoney, J., Rowson, J., 2006. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄ · 2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried

- mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2942–2956.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.006>
- Larios, R., Fernandez-Martinez, R., Silva, V., Loredó, J., Rucandio, I., Fernández-Martínez, R., Silva, V., Loredó, J., Rucandio, I., 2012. Arsenic contamination and speciation in surrounding waters of three old cinnabar mines. *J. Environ. Monit.* 14, 531–542.
<https://doi.org/10.1039/c1em10684h>
- Lemonte, J.J., Stuckey, J.W., Sanchez, J.Z., Tappero, R., Rinklebe, J., Sparks, D.L., 2017. Sea Level Rise Induced Arsenic Release from Historically Contaminated Coastal Soils. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5913–5922. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06152>
- Ling, L., Zhang, W., 2014. Sequestration of Arsenate in Zero-Valent Iron Nanoparticles: Visualization of Intraparticle Reactions at Angstrom Resolution. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 305–309. <https://doi.org/10.1021/ez5001512>
- Lobsey, C.R., Viscarra Rossel, R.A., 2016. Sensing of soil bulk density for more accurate carbon accounting: Sensing soil bulk density. *Eur. J. Soil Sci.* 67, 504–513.
<https://doi.org/10.1111/ejss.12355>
- Magalhães, M.C.F., Silva, M.C.M., 2003. Stability of Lead(II) Arsenates. *Monatshefte für Chemie / Chem. Mon.* 134, 735–743. <https://doi.org/10.1007/s00706-002-0581-9>
- Maguffin, S.C., Jin, Q., 2018. Testing biostimulated sulfate reduction as a strategy of arsenic remediation in iron-rich aquifers. *Chem. Geol.* 493, 80–86.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.025>
- Maier, U., Grathwohl, P., 2005. Natural Attenuation in the unsaturated zone and shallow groundwater: coupled modeling of vapor phase diffusion, biogeochemical processes and transport across the capillary fringe, in: Nützmann, G., Viotti, P., Aagaard, P. (Eds.), *Reactive Transport in Soil and Groundwater*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 141–155.
https://doi.org/10.1007/3-540-26746-8_10
- Majzlan, J., 2011. Thermodynamic Stabilization of Hydrous Ferric Oxide by Adsorption of Phosphate and Arsenate. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4726–4732.
<https://doi.org/10.1021/es1040249>
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Goldberg, S., 1998. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2383–2388. <https://doi.org/10.1021/es9802201>
- Manning, B.A., Goldberg, S., 1997. Adsorption and stability of Arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2005–2011. <https://doi.org/10.1021/es9608104>
- Marcus, Y., 1988. Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chem. Rev.* 88, 1475–1498.
<https://doi.org/10.1021/cr00090a003>
- Martíná-Prieto, D., Cancelo-González, J., Barral, M.T., 2018. Arsenic mobility in As-containing soils from geogenic origin: fractionation and leachability. *J. Chem.* 1–14.
<https://doi.org/10.1155/2018/7328203>
- Martínez-Montoya, J.F., 2005. Un enfoque multiescala en la cartografía y génesis de suelos yesosos de San Luis Potosí. Universitat de Lleida.
- Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J.A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A.D., Razo-Flores, E., Villalobos, M., 2013. Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. *Environ. Pollut.* 176, 114–122.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.025>
- Meng, X., Dupont, R.R., Sorensen, D.L., Jacobson, A.R., Mclean, J.E., 2015. Mineralogy and geochemistry affecting arsenic solubility in sediment profiles from the shallow basin-fill aquifer of Cache Valley Basin, Utah. *Appl. Geochemistry* 1–16.

- <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.011>
- Mihajlov, I., Mozumder, M.R.H., Bostick, B.C., Stute, M., Mailloux, B.J., Knappett, P.S.K., Choudhury, I., Ahmed, K.M., Schlosser, P., van Geen, A., 2020. Arsenic contamination of Bangladesh aquifers exacerbated by clay layers. *Nat. Commun.* 11, 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16104-z>
- Mitchell, V.L., 2014. Health Risks Associated with Chronic Exposures to Arsenic in the Environment, in: *Bowell, R.J., Alpers, C.N., Jamieson, H.E., Nordstrom, D.K., Majzlan, J. (Eds.), Arsenic: Environmental Geochemistry, Mineralogy, and Microbiology.* pp. 435–449.
- Mseddi, H., Ben Mammou, A., Oueslati, W., 2010. Methodology for the extraction of carbonate-bound trace metals from carbonate-rich soils: Application to Lakhouat soils, Tunis, Tunisia. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 22, 165–170. <https://doi.org/10.3184/095422910X12827488554310>
- Muller, K., Ciminelli, V.S.T., Dantas, M.S.S., Willscher, S., 2010. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy. *Water Res.* 44, 5660–5672. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.053>
- Nriagu, J., Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., Loeppert, R., 2007. Arsenic in soil and groundwater: an overview, in: *Nriagu, J., Bhattacharya, P., Mukherjee, A., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., Loeppert, R. (Eds.), Trace Metals and Other Contaminants in the Environment.* Elsevier, pp. 3–60. [https://doi.org/10.1016/s0927-5215\(06\)09001-1](https://doi.org/10.1016/s0927-5215(06)09001-1)
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R., Rivera, N., 2004. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101, 13703–13708. <https://doi.org/10.1073/pnas.0402775101>
- O'Reilly, S.E.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 67. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.65167x>
- Oliveira, M., 2013. Study of the degradation of 18th century alabaster sculptures through accelerated aging on test samples. *CerOARt EGG 3.* <https://doi.org/10.4000/CEROART.3187>
- Paktunc, D., Foster, A., Laflamme, G., 2003. Speciation and characterization of arsenic in Ketzra River mine tailings using x-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2067–2074. <https://doi.org/10.1021/es026185m>
- Pal, D.K., Dasog, G.S., Vadivelu, S., Ahuja, R.L., Bhattacharyya, T., 2000. Secondary calcium carbonate in soils of arid and semiarid regions of India, in: *Lal, R., Kimble, J.M., Stewart, B.A., Eswaran, H. (Eds.), Global Climate Change and Pedogenic Carbonates.* Lewis Publisher, Boca Raton, FL., pp. 149–185.
- Pfaff, J.D., Hautman, D.P., Munch, D.J., 1999. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. Cincinnati, Ohio.
- Poch, R.M., Artieda, O., Lebedeva, M., 2018. Gypsic Features, in: *Stoops, G., Vera, M., Mess, F. (Eds.), Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths.* Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-18081-9>
- Qi, P., Pichler, T., 2014. Closer look at As(III) and As(V) adsorption onto ferrihydrite under competitive conditions. *Langmuir* 11110–11116. <https://doi.org/10.1021/la502740w>
- Quevauviller, P., Rauret, G., Griepink, B., 1993. Single and Sequential Extraction in Sediments and Soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 231–235. <https://doi.org/10.1080/03067319308027629>
- Rabizadeh, T., Peacock, C.L., Benning, L.G., 2014. Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation? *Mineral. Mag.* 78, 1465–1472. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.6.13>
- Rahman, F., 2013. Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis

- desalination. *Desalination* 319, 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.027>
- Randy A. Dahlgren, R.A., Macías, F., Camps Arbestain, M., 2008. *Encyclopedia of soil science*, 1st ed. Springer, Dordrecht.
- Raposo, J.C., Zuloaga, O., Olazabal, M.A., Madariaga, J.M., 2004. Study of the precipitation equilibria of arsenate anion with calcium and magnesium in sodium perchlorate at 25°C. *Appl. Geochemistry* 19. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.012>
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K., Consultant, I., Brammer, H., 2009. *Arsenic pollution: a global synthesis*, 1a ed. ed. Wiley-Blackwell, Singapur. <https://doi.org/10.1002/9781444308785>
- Razo, I., 2002. Evaluación de la Contaminación por Metales y del Riesgo en Salud en un Sitio Minero de Sulfuros Polimetálicos: Caso de Villa de la Paz- Matehuala, S.L.P. (México). Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M., Castro-Larragoitia, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M., 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air Soil Pollut.* 152, 129–152. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000015350.14520.c1>
- Reed, S.J.B., 2005. Scanning electron microscopy, in: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge: Cambridge University Press, Cambridge, pp. 41–75. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511610561>
- Reisinger, H.J., Burris, D.R., Hering, J.G., 2005. Remediating subsurface arsenic contamination with monitored natural attenuation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 458A-464A. <https://doi.org/10.1021/es053388c>
- Rodríguez-Blanco, J.D., Jiménez, A., Prieto, M., 2007. Oriented overgrowth of Pharmacolite (CaHAsO₄·2H₂O) on Gypsum (CaSO₄·2H₂O). *Cryst. Growth Des.* 7, 2756–2763. <https://doi.org/10.1021/cg070222+>
- Rodríguez-Blanco, J.D., Jiménez, A., Prieto, M., Torre, L., García-Granda, S., 2008. Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: Surface precipitation of guerinite, sainfeldite, and Ca₂NaH(AsO₄)₂·6H₂O, a synthetic arsenate. *Am. Mineral.* 93, 928–939. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2750>
- Rodríguez, J.D., Jimenez, A., Prieto, M., Torre, P., Garcia-Granda, S., Rodriguez, J.D., Jimenez, A., Prieto, M., Torre, L., Garcia-Granda, S., 2008. Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: Surface precipitation of guerinite, sainfeldite, and Ca₂NaH(AsO₄)₂·6H₂O, a synthetic arsenate. *Am. Mineral.* 93, 928–939. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2750>
- Román-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Fernández-Martínez, A., Charlet, L., 2006. Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chem. Geol.* 233, 328–336. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.04.007>
- Romero, F.M., Armienta, M.A., Carrillo-Chavez, A., 2004. Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, 1–13.
- Ruby, M. V, Lowney, Y.W., 2012. Selective soil particle adherence to hands: Implications for understanding oral exposure to soil contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12759–12771. <https://doi.org/10.1021/es302473q>
- Rühlmann, J., Körschens, M., Graefe, J., 2006. A new approach to calculate the particle density of soils considering properties of the soil organic matter and the mineral matrix. *Geoderma* 130, 272–283.
- Ruíz-Rivera, C., 2015. Evaluación de la calidad del agua de Villa de la Paz, San Luis Potosí, México y propuestas de tratamiento. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

- Salazar Amador, M.E., 2017. Fraccionamiento de arsénico en suelos contaminados con arseniatos en Matehuala, San Luis Potosí, México. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Samson, H.R., 1952. Fluoride adsorption by clay minerals and hydrated alumina. *Clay Miner. Bull.* 1, 266–271.
- Santillan-Medrano, J., Jurinak, J.J., 1975. The Chemistry of Lead and Cadmium in Soil: Solid Phase Formation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39, 851–856.
- Santillana-Morato, C., 2009. Caracterización del polvo como medio en la ruta de exposición en la zona minero-metalúrgica me Matehuala-Villa de La Paz, S.L.P. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Schjønning, P., McBride, R.A., Keller, T., Obour, P.B., 2017. Predicting soil particle density from clay and soil organic matter contents. *Geoderma* 286, 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.10.020>
- Schwertmann, U., 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* 130, 1–25. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>
- Schwertmann, U., Schulze, D.G., Murad, E., 1982. Identification of Ferrihydrite in Soils by Dissolution Kinetics, Differential X-ray Diffraction, and Mössbauer Spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 869–875. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600040040x>
- SEMARNAT, 2004. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. SEMARNAT/SSA1, Ciudad de México, Mexico.
- Sergeyev, E.M., Spivak, G. V., Osipov, V.I., Rau, E.I., Sokolov, V.N., Filippov, M.N., 1980. The application of the SEM in the study of soils. *Scanning* 3, 262–272. <https://doi.org/10.1002/sca.4950030402>
- Shen, R., Pennell, K.G., Suuberg, E.M., 2013. Influence of soil moisture on soil gas vapor concentration for vapor intrusion. *Environ. Eng. Sci.* 30, 628–638.
- Shih, W.-Y., Rahardianto, A., Lee, R.W., Cohen, Y., 2005. Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes. *J. Memb. Sci.* 252, 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.12.023>
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochemistry* 17, 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Stachowicz, M., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2007. Arsenic-bicarbonate interaction on goethite particles. *Environ. Sci. Technol.* 41. <https://doi.org/10.1021/es063087i>
- Stollenwerk, K.G., 2003. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption, in: Welch, A.H., Stollenwerk, Kenneth G. (Eds.), *Arsenic in Groundwater, Geochemistry and Occurrence*. Springer, pp. 67–100.
- Stumm, Werner, 1992. Adsorption, in: Stumm, W. (Ed.), *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, New York, p. 432.
- Stumm, W, 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Stumm, W., Furrer, G., Wieland, E., Zinder, B., 1985. The Effects of Complex-Forming Ligands on the Dissolution of Oxides and Aluminosilicates, in: Drever, J.I. (Ed.), *The Chemistry of Weathering*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 55–74.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. Metal ions in aqueous solution: aspects of coordination chemistry, in: *Aquatic Chemistry, Environmental Science and Technology: A Wiley-Interscience Series of Textsand Monographs*. Wiley-Interscience, pp. 252–348.
- Tamm, O., 1934. Über die oxalatmethode in der chemischen bodenanalyse. *Bull. L'Institut D' experimentation Foréstiére Suéde* 1–26.
- Tawfik, D.S., Viola, R.E., 2011. Arsenate replacing phosphate: Alternative life chemistries and ion

- promiscuity. *Biochemistry* 50, 1128–1134. <https://doi.org/10.1021/bi200002a>
- Téllez-Hernández, J.I., 2009. Estabilización por fosfato de plomo y cadmio contenidos en suelos de Villa de La Paz-Matehuala S.L.P. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979a. Sequential extraction techniques for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979b. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Topp, G.C., Davis, J.L., Annan, A.P., 1980. Electromagnetic Determination of Soil Water Content: Measurements in Coaxial Transmission Lines. *Water Resour. Res.* 16, 574–582.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135–151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
- USDA, 2013. Munsell Soil Color Book. Munsell Color X-rite, EEUU.
- USEPA, 2007. Method 6200. Field portable X-Ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment, United States Environmental Protection Agency. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USEPA, 1999. Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Washington, D.C. USA.
- Van Alfen, N.K., 2014. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. Elsevier, University of California at Berkeley.
- Villalobos, M., Garcia-Payne, D.G., Lopez-Zepeda, J.L., Cenicerros-Gomez, A.E., Gutierrez-Ruiz, M.E., García-Payne, D.G., López-Zepeda, J.L., Cenicerros-Gómez, A.E., Gutiérrez-Ruiz, M.E., 2010. Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences. *Aquat. Geochemistry* 16, 225–250. <https://doi.org/10.1007/s10498-009-9065-4>
- Violante, A., Barberis, E., Pigna, M., Boero, V., 2003. Factors Affecting the Formation, Nature, and Properties of Iron Precipitation Products at the Soil–Root Interface. *J. Plant Nutr.* 26, 1889–1908. <https://doi.org/10.1081/PLN-120024252>
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M., 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soils environments. *J. soil Sci. plant Nutr.* 10, 268–292. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162010000100005>
- Wang, S., Mulligan, C.N., 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *J. Hazard. Mater.* B138, 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.048>
- Wang, Y.W., Meldrum, F.C., 2012. Additives stabilize calcium sulfate hemihydrate (bassanite) in solution. *J. Mater. Chem.* 22, 22055–22062. <https://doi.org/10.1039/c2jm34087a>
- Welch, A.H., Lico, M.S., 1998. Factors controlling As and U in shallow ground water, southern Carson Desert, Nevada. *Appl. Geochemistry* 13, 521–539. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00083-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00083-8)
- Welch, A.H., Lico, M.S., Hughes, J.L., 1988. Arsenic in ground water of the Western United States. *Groundwater* 26, 333347. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1988.tb00397.x>
- Wilkie, J.A., Hering, J.G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. A collection of papers presented at the Symposium on Colloidal and Interfacial Phenomena in Aquatic Environments 107.

[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03368-8](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03368-8)

Xie, X., Liu, Y., Pi, K., Liu, C., Li, J., Duan, M., Wang, Y., 2016. In situ Fe-sulfide coating for arsenic removal under reducing conditions. *J. Hydrol.* 534, 42–49.

<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.12.057>

Zachariasen, W.H., 1967a. Theory of X-Ray diffraction in ideal crystals, in: *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publications, INC., New York, pp. 83–153.

Zachariasen, W.H., 1967b. X-Ray interference in real crystals, in: *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publications, INC., New York, pp. 156–222.

APÉNDICE A: Simulaciones hidrogeoquímicas de arsénico soluble

A-1. Equilibrios de solubilidad de arseniatos

Texto de entrada en PHREEQC para la simulación de los equilibrios de solubilidad de los arseniatos termodinámicamente probables a las condiciones del experimento llevado a cabo cuando se extrajo a la fracción soluble del suelo. Los datos mostrados corresponden al sobrenadante obtenido de la extracción de la fracción soluble de la muestra 160-170.

```
Database C:\phreeqc\database\As_wateq4f_Nadia.dat
TITLE Equilibrios de solubilidad de arseniatos
SOLUTION      1
Units         mg/l
Temp         20
pH           1
Water        0.06
As           2.5837
Ca           151.3743
K            4.8648
Mg           10.9999
Na           1.5486
S(6)         151.0300
Sr           1.5022

SELECTED_OUTPUT 1
file           Lavado_1.sel
Reset         False

USER_PUNCH
headings Ca+2 HAsO4-2 AsO4-3 H+
10 PUNCH (-LA("Ca+2")) (-LA("HAsO4-2")) (-LA("AsO4-3")) (-LA("H+"))
END
```

A-2. Equilibrio sólido-líquido de especies arsenicales en el suelo

Texto de entrada en PHREEQC para la simulación de la especiación del arsénico presente en el sobrenadante obtenido de la extracción de la fracción soluble de la muestra 160-170.

```
TITLE Especiación
SOLUTION 1
units          mg/1
pH             8
Temp          20
water         0.06
As            25.837
Ca           151.3743
K            48.648
Mg          109.999
Na           15.486
S(6)        1510.300
Sr           15.022

EQUILIBRIUM_PHASES 1
Gypsum          1          53.639
Calcite        -0.5          1
Quartz         -1.5          1
Guerinite       0          0
Pharmacolite   0          0
Haidingerite   0          0
Ca3(AsO4)2:2.25H2O 0
Ca3(AsO4)2:3H2O 0
Ca3(AsO4)2:3.67H2O 0
Ca3(AsO4)2:4w 0
Ca3(AsO4)2:4.25H2O 0
Ca4(OH)2(AsO4)2:4H2O 0
Ca5(AsO4)3OH 0
Ba3(AsO4)2     0          0
BaHAsO4:H2O    0
Scorodite      0          0
Mg3(AsO4)2     0          0
MnHAsO4        0          0
Mn3(AsO4)2:8H2O 0
Sr3(AsO4)2     0          0
Zn3(AsO4)2:2.5w 0

SELECTED_OUTPUT 1
file A_Lavado_1.sel
reset false
USER_PUNCH
headings Ca+2 HAsO4-2 AsO4-3 H+
10 PUNCH (-LA("Ca+2")) (-LA("HAsO4-2")) (-LA("AsO4-3")) (-LA("H+"))
END
```

A-3. Especiación de arsénico en sulfuros amorfos

Texto de entrada en PHREEQC para la simulación de la especiación del arsénico en óxidos de hierro y sulfuros amorfos. Se aplicó a cada horizonte de suelo de acuerdo con las condiciones experimentales de cada una.

```
SPECIATION
jobtitle      Especiación hierro y arsénico en sulfuros amorfos
calculationType  ht1
calculationMethod  1
mainspecies    "Fe"
xmin          1
xmax          14
ymin          -80
ymax          0
resolution    200

PLOT
plottitle     "Fe"
xtitle        pH
extrasymbolslines  extrasymbolslincs1s
extratext     extratextmainspecie
yscale        pe

pxmin         2
pxmax         14
pxmajor       2
pymin         -10
pymax         20

infocolor     nd black
labelsize     2

CHEMISTRY

include       'ht1.'

PHASES
Salt
NaCl = Na+ + Cl-
log_k 0
```

SOLUTION_SPREAD 1																
Description	temp	pH	pe	Al	As	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Cu	S(6)
				mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kgw	mg/kg								
A1-HCl	20	7.7	-5	43.12	3.288	7.693	3149.28	20.67	6.539	15.84	1.087	14.14	21.40	4.845	0.412	100
B1-HCl	20	7.7	-5	46.48	3.588	8.333	3354.54	22.61	7.149	16.79	1.113	15.19	24.46	5.062	0.412	100
C1-HCl	20	7.7	-5	42.50	3.427	6.384	3201.92	21.04	6.613	15.55	1.149	12.24	20.97	4.749	0.412	100
A2-HCl	20	7.67	-5	84.65	2.321	4.904	1357.77	19.52	30.44	18.03	9.076	9.414	26.27	3.148	4.288	100
B2-HCl	20	7.67	-5	83.50	2.587	4.921	1257.52	19.47	12.02	17.72	8.791	9.413	25.81	2.670	4.056	100
C2-HCl	20	7.67	-5	80.81	2.921	4.837	1244.60	18.50	10.72	16.66	8.529	9.688	25.04	2.689	3.912	100
A3-HCl	20	7.68	-5	36.29	2.075	26.90	2007.53	32.26	40.80	16.11	0.412	42.49	31.22	6.449	0.412	100
B3-HCl	20	7.68	-5	39.54	2.632	26.03	2106.97	33.24	9.211	15.34	0.412	41.87	32.67	5.843	0.412	100
C3-HCl	20	7.68	-5	39.62	2.686	24.90	1939.54	31.51	12.32	14.96	0.412	40.89	31.43	5.162	0.412	100
A4-HCl	20	7.65	-5	88.44	1.515	4.148	938.518	27.47	28.48	15.29	7.512	5.271	19.66	2.540	4.133	100
B4-HCl	20	7.65	-5	85.53	0	4.073	925.755	23.35	15.77	15.01	7.379	5.195	16.11	2.545	4.080	100
C4-HCl	20	7.65	-5	81.18	0	4.118	943.393	23.77	15.35	14.16	6.737	5.334	11.02	2.814	3.952	100
A5-HCl	20	7.89	-5	44.01	0	3.773	1235.20	20.07	8.760	9.171	4.576	4.967	2.062	2.635	0.412	100
B5-HCl	20	7.89	-5	41.16	0	3.612	1204.24	19.35	9.492	9.055	4.110	4.228	2.062	2.606	0.412	100
C5-HCl	20	7.89	-5	39.98	0	3.374	1069.93	19.60	10.42	8.493	4.004	4.444	2.062	2.054	0.412	100

END

```

USE          Solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES
  Fix_H+ -<x_axis> NaOH 10
  -force_equality true
  O2(g) <y_axis> 1
  Salt -12 10 dissolve

```

```

Realgar      0      0
Orpiment     0      0
As2S3(am)    0      0
Halite       0      0
Arsenolite   0      0
Claudetite   0      0
Pyrite       0      0
Mackinawite  0      0
FeS(ppt)     0      0
Sulfur       0      0
Fe(OH)2.7Cl  0      0
Goethite     0      0
Fe(OH)3(a)   0      0
Hematite     0      0

```

Greigite	0	0
Magnetite	0	0
Nahcolite	0	0
Siderite	0	0
Maghemite	0	0
Scorodite	0	0
Natron	0	0
Thermonatri	0	0
Fe3(OH)8	0	0
Thenardite	0	0
Melanterite	0	0
Mirabilite	0	0
As2O5(cr)	0	0
Trona	0	0
Jarosite-Na	0	0
JarositeH	0	0

END

